

准噶尔盆地液态烃分子碳同位素 组成特征及其应用

丁安娜 惠荣耀 张中宁 段毅

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 文章报导了准噶尔盆地不同地区、不同产层原油和烃源岩样品中正构烷烃和类异戊二烯烃碳同位素组成特征。在 $nC_{11} - nC_{34}$ 之间, 侏罗系湖沼相成因的原油, 正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值大部分分布在 $-27.0\%_0 - -32.4\%_0$ 之间, 比海相地层的原油重, 具有富集 ^{13}C 的特征。Ⅱ_A 型烃源岩产出原油的单烃 $\delta^{13}C$ 值比 Ⅱ_B 型的轻, 相对富集 ^{12}C 。碳源组成相同的原油在正构烷烃和类异戊二烯烃碳同位素组成上, 有相似分布范围和较为一致的总体变化趋势, 因此单烃碳同位素组成可用于油—油对比和油—源对比中。

关键词 准噶尔盆地 单烃碳同位素 Ⅱ型烃源岩 油源对比

第一作者简介 丁安娜 女 48 岁 副研究员 地球化学

前 言

近年来, 由于 GC-IRMS 测试技术的发展, 使得单烃分子稳定碳同位素研究能被广泛应用于石油天然气地质学中, 它不仅拓宽了有机地球化学研究领域, 而且也将促进油气碳同位素地球化学研究步入一个崭新的发展阶段。

本文旨在发挥该项技术的优势, 对准噶尔盆地石油和烃源岩饱和烃中正构烷烃、类异戊二烯烃的单烃碳同位素组成特征进行研究, 以便在油—油对比、油—源对比中获得更多的地球化学信息, 为油气勘探提供科学依据。

1 液态烃分子的碳同位素组成特征

准噶尔盆地原油正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值为 $-22.0\%_0 - -32.4\%_0$, 大部分分布在 $-27.0\%_0 - -32.4\%_0$ 之间, 与塔里木盆地海相地层原油相比, 明显不同。后者分布范围为 $-31.0\%_0 - -43.0\%_0$, 相对富集 ^{12}C (图 1)。显然以陆源母质输入为主的原油, 正构烷烃碳同位素比值比海相菌藻水生生物为主要母源的原油重, 具有富集 ^{13}C 的特征。准噶尔盆地相应烃源岩饱和烃中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值为 $-24.4\%_0 - -39.4\%_0$, 绝大部分也分布在 $-27.0\%_0 - -32.0\%_0$ 之间, 与原油有较好的对应关系。

从正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值总体变化特征看, 基本都呈现随碳原子数增加, 从低碳数向高碳数逐渐变轻的趋势, 但大体上又可以细分为三种类型, 一种为曲线变化略趋平缓型, 如盆参 2 井 J_{3q} 原油 (图 2-b) 和红 80 井 C 系原油, $nC_{11} - nC_{33}$ 的 $\delta^{13}C$ 值绝大部分分布在 $-28\%_0 -$

30%之间,变化范围相对较窄,说明母源输入较单纯,主要为淡水湖相菌藻水生生物和陆源高等植物碎屑;第二种类型为从低碳数向高碳数逐渐变轻,低碳数部分比前一种类型重,高等植物有机显微组分输入居多,而高碳数部分则有更多的腐泥组分混入,如彩南油田原油和下侏罗统三工河组烃源岩(图 2-a);第三种类型为高碳数部分比低碳数部分明显偏轻,富集 ^{12}C ,如独 71 井原油和中侏罗统头屯河组烃源岩(图 3),可能与古细菌输入有关。

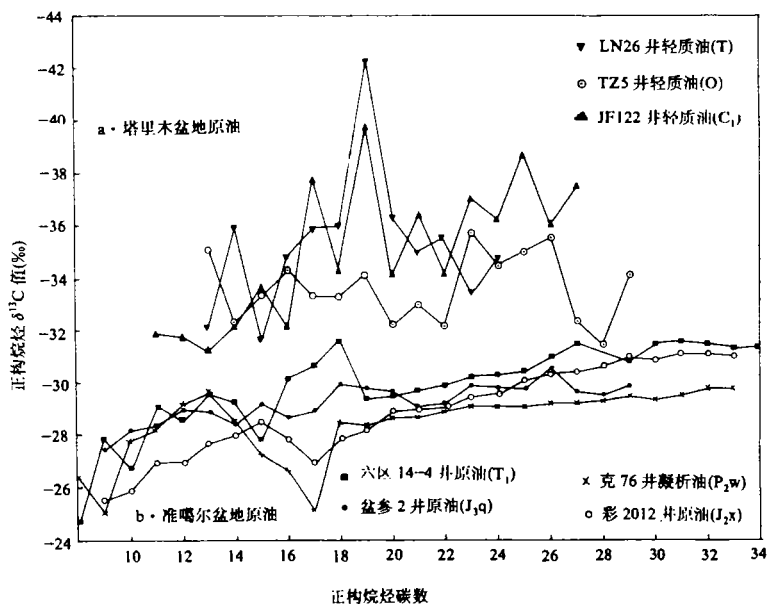


图 1 海相和陆相地层原油正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布曲线

Fig. 1 Isotopic compositions of n-alkanes in marine and terrestrial oils

原油类异戊二烯烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围较宽,为 -24.0‰ — 39.7‰ ,姥鲛烷和植烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值比正构烷烃和其它类异戊二烯烃均轻,姥鲛烷和植烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值之比多数接近 1,表明生源输入的差别不是太大。

2 应用正构烷烃碳同位素比值进行油-油对比

同一碳源形成的原油正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有相似分布范围和总体变化趋势。

2.1 盆地腹部原油

彩南地区原油主要来自下侏罗统,与鄂尔多斯盆地任 4 井、兔西 1 井来自煤系烃源岩凝析油^[1]相比较,在正构烷烃分子碳同位素组成上有一定差别,彩南原油分布范围为 -26‰ — 32‰ ,相对富集 ^{12}C 。三个油样总体变化趋势较为一致, $n\text{C}_{17}$ 以前, $\delta^{13}\text{C}$ 值较重,为 -26‰ — 29‰ ; $n\text{C}_{17}$ 比相邻碳数的正烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值都偏重,分布在 -25.8‰ — 26.8‰ 之间; $n\text{C}_{17}$ 以后, $\delta^{13}\text{C}$ 值逐渐变轻,为 -27‰ — 32‰ ; 由低碳数到高碳数前后差值 $<5\text{‰}$,相同碳数对应的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值 $<3\text{‰}$,重叠性较好,因此彩南油田三个油样具有同源性(图 2-a)。

生物标志化合物的研究认为,彩南原油中有典型陆源高等植物输入的生物标志化合物,

如 C_{29} 谷甾烷、芒柄花根烷、 γ -羽扇烷和 $C_{24}H_{42}$ 四环萜烷等, 另外还含有一定丰度的 C_{27} 、 C_{28} 甾烷, 表明有一定数量的藻类和水生生物母质输入, 藻类化石主要是以淡水绿藻类孢子 (*Ovoidites* sp.) 和凝源类 (*Granodiscus granulatus*) 为主。彩南原油烃源岩主要为腐殖腐泥型母质, 轻烃部分主要受陆源高等植物有机显微组分的控制, 重烃部分受一定数量腐泥组分输入的影响, 碳同位素组成呈现随碳数增加而变轻的分布特征。

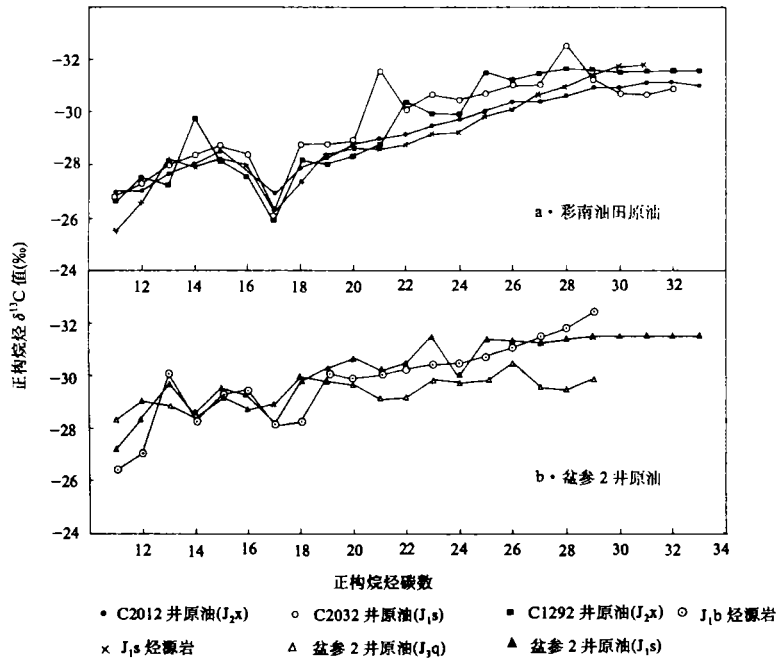


图 2 彩南油田和盆参 2 井油样正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值分布曲线

Fig. 2 Isotopic compositions of n-alkanes from crude oils in the Pencan-2 well and He Cainan oilfield

盆参 2 井原油正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值大部分分布在 -28% — -32% 之间, 产自下侏罗统三工河组与上侏罗统齐古组的原油有较好的对应关系和较为一致的总体变化趋势, 因此盆参 2 井原油也具有较好的同源性(图 2-b)。同彩南原油相比, 存在一定的差异, 正构烷烃单烃分子 $\delta^{13}C$ 值偏轻, 分布范围较窄, 总体变化趋势也略趋平缓。有机显微组分研究表明, 盆参 2 井烃源岩比彩南地区烃源岩更富含菌解无定形体、藻无定形体等, 其含量可达到 50% 以上, 藻类化石鉴定以凝源类 (*Granodiscus granulatus*) 为主。在母源输入上, 富氢组分含量比彩南烃源岩高, 因此低碳数部分 $\delta^{13}C$ 值比彩南原油轻, 有更多的腐泥组分混入。

石西 1 井靠近盆地腹部, 产层为下二叠统佳木河组, 埋深为 4431—4445 m, 产轻质油, 也产气。n C_{11} —n C_{30} 的 $\delta^{13}C$ 值为 -22.0% — -30.3% , 比盆地腹部其它地区原油都重。这种差异可能由两种原因引起, 其一为母源效应, 其二为热动力学分馏效应, 石西 1 井原油可能来自演化程度较高的混合偏腐殖型有机质。

2.2 盆地西北缘原油

六区 14-4 井原油产自中三叠统克拉玛依组, 埋藏较浅, 为 459 米。n C_7 —n C_{19} 的碳同位

素比值变化幅度较大,为 -24.7% — -31.6% 。当碳数大于 19 时, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -29.4% — -31.6% ,随着碳原子数的增加,平缓变轻(图 1),比彩南油田原油贫 ^{13}C ,可能是古细菌输入相应较多的缘故。

表 1 齐 8 井 J_{1b} 、 T_{2+3} 原油生物标志物特征

Table 1 Biomarker characteristics of J_{1b} and T_{2+3} crude oils from the Q-8 well

层位 组 分	齐 8 井(J_{1b} ,1662—1713m)原油	齐 8 井(T_{2+3} ,2715—2737m)原油
C_{21-}/C_{22+}	1.58	3.02
Pr/Ph	3.74	1.14
二环倍半萜烷	C_{15} 以 4,4,8,9,10 五甲基全氢萜为主峰, C_{16} 以 8 β (H)高补身烷为主峰	C_{15} 以 8 β (H)补身烷为主峰 C_{16} 以 8 β (H)高补身烷为主峰
Σ 三环萜/ Σ 五环萜	0.07	0.48
五环三萜烷	在 $C_{29}\alpha\beta$ 峰右侧检测出 C_{29} -五环三萜烷同分异构体	未检测出
芒柄花根烷 γ 羽扇烷	检测出	检测出
孕甾烷	有孕甾烷	孕甾烷丰富
甾烷	$C_{29}>C_{28}>C_{27}$	$C_{28}>C_{29}>C_{27}$
胡萝卜烷	—	丰富的 γ 胡萝卜烷, β 胡萝卜烷
γ 蜡烷/($C_{31}\alpha\beta/2$)	0.166	0.645
物性	低比重、低粘度、高含蜡	高比重、高粘度、低含蜡

克 75 井凝析油(2604—2672 m)和克 76 井轻质油(3023—3028 m)产层均为中二叠统乌尔禾组,由于母源输入、演化程度和运移因素有别,两井正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布有一定差异,克 75 井为 -27.3% — -31.4% ,平均为 -29.9% ;克 76 井为 -25.0% — -29.8% ,平均为 -28.7% ,显然克 75 井比克 76 井富集 ^{12}C 。从 nC_{18} 开始,克 76 井高碳部分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布趋于平缓,变化范围为 -28.6% — -29.8% ,前后差值 $<1.2\%$,表明高碳部分母质输入比较单一; nC_{15} — nC_{17} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变重,变化范围为 -25% — -28% ,比其它油样都重; nC_{10} — nC_{15} 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与六区 14—4 井油样相近(图 1)。克 75 井凝析油和克 76 井轻质油的母质均为混合偏腐泥型,但由于克 76 井母质演化程度较高,所以正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值相应较重。

红 80 井原油正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围为 -28% — -30% ,且分布平缓,母质类型为混合偏腐泥型。与盆参 2 井 J_{3q} 原油有很好的对比性。

2.3 盆地南缘原油

独 68 井和独 71 井的两个油样都产自上第三系。 nC_{16} 以前低碳数部分,独 68 井原油正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值比独 71 井轻,分布在 -27.6% — -30% 之间,相对富集 ^{12}C ;高碳数部分,前者比后者重,相对富集 ^{13}C ,表明两口井的原油在成因上有一定差异。独 68 井原油与彩南油田原油正构烷烃碳同位素组成有一定的可比性。

齐 8 井原油分别产于下侏罗统八道湾组(J_{1b})和中上三叠统(T_{2+3})。它们的正构烷烃碳同位素分布曲线重迭性不好,或在奇碳数或在偶碳数上出现明显的同位素分馏现象。当碳数

大于 21 时, J_{1b} 原油单烃 $\delta^{13}C$ 值分布在 -28% — -30% 之间, 与盆参 2 井 J_{3q} 原油存在相同的分布范围; 而 T_{2+3} 原油的单烃 $\delta^{13}C$ 值大部分分布在 -30% — -31.5% 之间, 可见重烃部分齐 8 井 J_{1b} 原油比 T_{2+3} 原油重, 具有富集 ^{13}C 的特征, 与彩南原油和盆参 2 井 J_{1s} 原油有一定的可比性, 因此齐 8 井两层油分别来自不同的烃源岩。生物标志化合物的研究也表明, 两层原油明显不同(表 1), J_{1b} 原油来自侏罗系混合偏腐殖型母质, T_{2+3} 原油来自二叠系 II_A 型有机质。

3 应用正构烷烃碳同位素比值进行油-源对比

彩南油田、盆参 2 井、石西 1 井位于准噶尔盆地腹部, 该区沉积稳定, 构造活动平缓, 一般不具备不同成因油气混合的地质条件。原油正构烷烃碳同位素组成应该主要反映单烃分子的碳源组成、母质类型和演化程度。

3.1 彩南油田

彩南油田原油和下侏罗统烃源岩正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值都分布在 -26.0% — -32.0% 之间, 原油与源岩有较好的对应关系(图 2-a)。单烃 $\delta^{13}C$ 值分布曲线除有一致的变化趋势外, 相同碳数之间 $\delta^{13}C$ 的差值小于 2% , 尤其是三工河组烃源岩饱和烃正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值几乎是迭合在彩 1292 井(J_{2x})、彩 2032 井(J_{1s})和彩 2012 井原油(J_{2x})曲线上, 而来自中侏罗统西山窑组(J_{2x})烃源岩的正烷烃 $\delta^{13}C$ 值分布在 -29% — -37% 之间, 轻于下侏罗统烃源岩。据此可以进一步确认, 彩南原油主要来自下侏罗统三工河组和八道湾组, 中侏罗统次之。

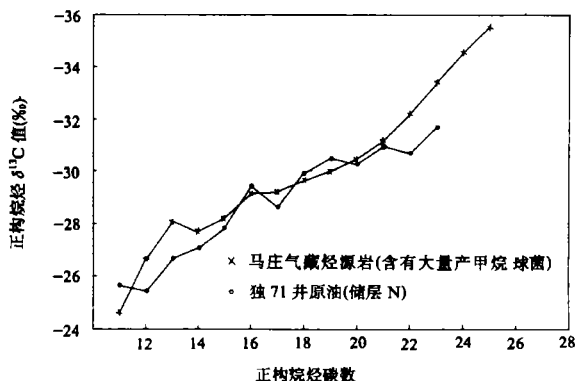


图 3 独 71 井原油和头屯河组烃源岩正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值分布曲线

Fig. 3 Isotopic compositions of n-alkanes in the Du-71 well oil and the Toutunhe source rock

3.2 盆参 2 井

对盆参 2 井油源问题, 存在不同认识。根据生物标志化合物的对比研究, 有人认为原油来自二叠系, 也有人认为来自二叠系和侏罗系两套生油岩系。最近通过对盆参 2 井烃源岩有机岩石学和油与烃源岩单烃碳同位素组成的研究, 可以看出盆参 2 井(J_{1s} 、 J_{3q})原油同下侏

罗统烃源岩饱和烃单烃碳同位素分布具有明显的一致性,我们认为盆参2井原油主要来自下侏罗统八道湾组,其次为三工河组和中侏罗统西山窑组(图2-b)。

3.3 独71井

独71井位于盆地南缘西部,产层为上第三系塔西河组,埋藏较浅,深度为400余米。原油正构烷烃碳同位素组成分布在 -25.4% — -33.0% 之间,从 nC_{11} — nC_{23} 明显由重变轻,接近直线抬升(图3)。

通过微生物学的研究,已经证实在头屯河组烃源岩样品中含有大量产甲烷球菌(*Methanococcus*),独71井原油与头屯河组烃源岩中正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值分布具有一致性,据此推测独71井原油可能与产甲烷菌有关。

4 应用类异戊二烯烃碳同位素比值进行油-油对比

我们所采集的准噶尔盆地原油样品,其异构烷烃相同碳数之间,不同地区、不同产层原油和烃源岩的 $\delta^{13}C$ 值变化较大。同一样品,奇碳数和偶碳数之间变化幅度也大,反映母源输入混杂,为陆相原油的特征。从表2可看出,石西1井相应碳数类异戊二烯烃 $\delta^{13}C$ 值比其它

表2 iC_{13} — iC_{20} 原油单烃碳同位素分布

Table 2 Isotopic compositions of iC_{13} — iC_{20} individual hydrocarbons

序号	井号	产层时代	深度(m)	原油性质	‰							$\frac{\delta^{13}C_{Pr}}{\delta^{13}C_{Ph}}$
					iC_{13}	iC_{14}	iC_{15}	iC_{16}	iC_{18}	Pr	Ph	
1	克75井	P _{2w}	2604—2672	凝析油	-28.4	-24.1	-29.5	-28.5	-29.6	-33.6	-33.0	1.02
2	克76井	P _{2w}	3023—3028	轻质油	-29.1	-29.2	-23.1	-26.3	-26.4	-34.9	-30.1	1.16
3	盆参2井	J _{1s}	4678—4679	原油	-27.6	-28.2	-28.0	-30.5	-28.1	-31.7	-31.6	1.00
4	盆参2井	J _{3q}	4260—4272	原油	-30.1	-30.4	-21.4	-32.7	-29.3	-32.6	-33.7	0.97
5	彩2012井	J _{2x}	2274—2257	轻质油	-27.7	-27.2	-26.4	-34.1	-28.6	-32.4	-31.1	1.04
6	彩2032井	J _{1s}	2437—2434	轻质油	-28.7	-31.8	-26.8	-29.3	-27.9	-32.0	-32.7	0.98
7	六区14-4	T ₂	459	原油	-29.1	-28.2	-30.0	-32.0	-31.0	-32.1	-31.1	1.00
8	红80井	C	2155—2181	原油	-29.1	-28.6	-28.9	-29.5	-28.5	-33.6	-31.7	1.06
9	石西1井	P _{1j}	4431—4445	轻质油	-24.5	-24.9	-26.4	-27.3	-26.8	-37.7	-30.7	1.23

油样均重(姥鲛烷除外),与正构烷烃 $\delta^{13}C$ 值研究结果相同,其母质类型以混合偏腐殖型为主,演化程度较高。齐8井J_{1b}原油与彩参2井J_{1s}原油 iC_{13} — iC_{16} 和 iC_{18} — iC_{20} 的 $\delta^{13}C$ 值分布曲线有相似的变化趋势。独68井和独71井原油类异戊二烯烃也有相似的碳同位素组成(图4),因此在成因上,它们又有一定的内在联系。

单烃碳同位素具有明显的母源继承效应,类异戊二烯烃碳同位素也如此。混合偏腐殖型输入的原油,其类异戊二烯烃系列单烃碳同位素均较重,如彩2012井、彩2032井和石西1井等。来源于混合偏腐泥型的原油,其类异戊二烯烃系列单烃碳同位素组成则较轻,如克75井(P_{2w});盆参2井(J_{3q})、六区14-4井(T₂¹)和红80井(C)等。

姥鲛烷、植烷的分布特征受沉积环境和母质类型的控制,陆源植物腐烂后释放大量 CO_2 和腐殖酸,使得沉积环境偏酸性,氧化作用增强,造成由植醇氧化而来的姥鲛烯的富集,使生成的姥鲛烷保留较多的 ^{13}C ,这时往往 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pr}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{Ph}}$ 。古细菌、甲烷营养菌和其它细菌组成的碳源比陆源植物碎屑和光合自养生物及其用户富集 ^{12}C ,细菌异戊二烯化合物的碳同位素组成比光合植物生成的植基侧链要轻,因此当细菌输入较多时,使 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Pr}} < \delta^{13}\text{C}_{\text{Ph}}$ 。从表 2 可知,源岩为侏罗系的原油,其姥鲛烷碳同位素比值均大于 -33% ;源岩为非侏罗系的原油姥鲛烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值小于 -33% ,植烷相反。同一母质来源的原油,其类异戊二烯烃碳同位素比值均比较一致。个别样品,如彩 1292 井、石西 1 井、克 76 井原油中姥鲛烷明显偏轻,可能是细菌异戊二烯烃输入居多的缘故。

小 结

(1)单烃碳同位素资料是进行油-油对比、油-源对比的有效方法,准噶尔盆地腹部原油生烃母质以混合型为主,液态烃的轻质部分主要来自壳质组,基质镜质体等,以腐殖组分输入为主,重碳部分主要反映以腐泥组分输入占明显优势。

(2)盆参 2 井原油主要来自下侏罗统八道湾组,其次是三工河组、西山窑组和齐古组,彩南油田油源主要来自下侏罗统三工河组、八道湾组。

(3)西北缘克 75 井、克 76 井、六区 14-4 井、红 80 井原油主要来自混合偏腐泥型有机质。

(4)独山子油田油气的形成可能有微生物参与。

(5)湖沼相成因的原油, $n\text{C}_{11} - n\text{C}_{34}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要分布在 -27.0% — -32.4% 范围内, II_A 型原油略轻于 II_B 型原油。

本项工作得到新疆石油管理局克拉玛依研究院有关同志的大力支持与帮助,单烃碳同位素数据由文启彬研究员完成,饱和烃分离由丁万仁实验师完成,在此致以衷心的感谢。

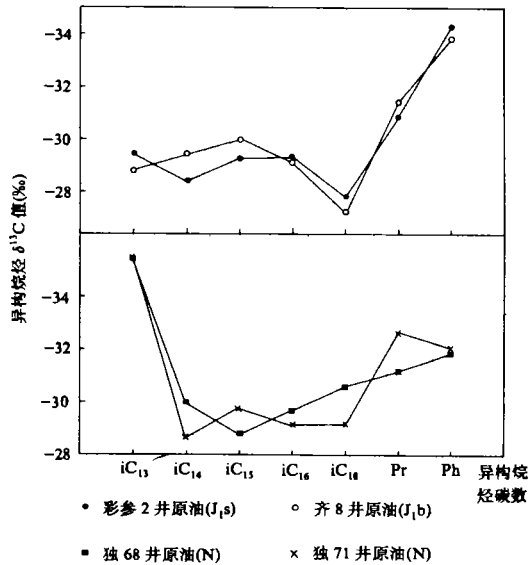


图 4 原油 $i\text{C}_{13} - i\text{C}_{20}$ 单烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布曲线

Fig. 4 $\delta^{13}\text{C}$ values of the $i\text{C}_{13}$ to $i\text{C}_{20}$ individual hydrocarbons from crude oils

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(5):32-41.
- [2] Collister, J. W. et al., An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale, *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3):265-276.
- [3] Bjorøy, M. et al., Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity, *Organic Geochemistry*, 1992, 19(1-3):89-105.

Stable Carbon Isotope Compositions of Liquid Hydrocarbon Molecules and their Application

Ding Anna Hui Rongyao Zhang Zhongning and Duan Yi

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences 730000)

Abstract

This paper reports carbon isotopic compositions of individual n-alkanes and isoprenoids from crude oil and source rock samples in the Junggar Basin. Between nC₁₁ and nC₃₄, the most part of isotopic compositions of n-alkanes originating from the Jurassic limnetic facies is -27.0‰ to -32.4‰, heavier than that of the crude oil from the marine facies strata, characterized by ¹³C-rich isotope. The n-alkane δ¹³C values of the crude oil from the type I_A source rock are lighter than that of the type I_B oil, it suggests that n-alkane be richer in ¹²C relatively. If crude oils are derived from the same group of organism or, at least, from organism using the same carbon source, the δ¹³C values of these n-alkanes and isoprenoids have a similar distributional range and total variational trend. Therefore, these data can be used in the source rock/oil correlation.

The isotopic compositions of individual n-alkanes of the oil from the Cainan oil field become similar to that from the lower Jurassic Sangonghe source rock, they show a variation from -26.0‰ to -32.0‰ in the nC₁₁ to nC₃₂ range, among the same carbon numbers, the δ¹³C differences is less than 2‰, especially the δ¹³C value of n-alkanes in the Cainan oil matches that in the saturated hydrocarbon fractions from the lower Jurassic Sangonghe source rock.

In the Pencan-2 well, the δ¹³C values of crude oil n-alkanes coincide with that of the Badaowan source.

The Du-71 well is located on the southern margin of the Junggar Basin, its productive strata are shallower. The δ¹³C values of C₁₁-C₂₃ n-alkanes vary from heavier to lighter with increasing of the carbon number, ranging from -25.4‰ to -33.0‰. These values have a similar trend to the Toutunhe source rock. Through the study on microbiology, it has been proved that there is a great amount of *Methanococcus* in the Toutunhe hydrocarbon source rock. Therefore, the origin of the Dushanzi oil is possibly related to archaeobacteria.

Key words: Junggar Basin carbon isotopic composition of individual hydrocarbon type I source rock correlation of oil and source rock