

塔里木盆地群 5 井原油芳烃地球化学研究

刘洛夫 王伟华 徐新德 毛东风

(石油大学,北京 102200)

提 要 通过对群 5 井原油芳香烃化合物的详细分析研究,认为该井油藏的均一性好,油藏各部位的油气有相同的来源。该井原油成熟度高,被认为来自强还原环境下形成的海相寒武-奥陶系碳酸盐岩生油岩。原油经过长距离的运移在下石炭统巴楚组聚集成藏。

关键词 芳烃 油源对比 沉积环境

第一作者简介 刘洛夫 男 37 岁 副教授 有机地球化学

引 言

自 70 年代以来,由于分析技术的迅速发展和有机地球化学研究的深入,地球化学家逐渐重视对原油和生油岩中芳烃的研究,有了很大进展。芳烃化合物较为复杂而稳定,可利用来进行油源对比、估计生油岩和原油的成熟度,确定沉积环境以及研究石油的初次运移等等。

塔里木盆地西南部群 5 井的原油来自下石炭统巴楚组(C_{1b})顶部(图 1)。根据油气水层的测井解释和综合解释成果^①,该井只有一层油气层,井段为 4874—4894 m,厚 20 m,储层岩性为白云岩。目前对该井原油的油源尚有争议。在该井钻探过程中,二叠系及以上地层没有钻遇好的生油层,石炭系虽有一定的生油潜力,但热演化程度较低,不可能为该井油藏提供大量的油源。据前人研究^①,群 5 井所获原油与曲 1 井、曲 3 井等原油性质相同,均属同一构造带的同一层位。而就曲 1 井的油源问题,目前有两种意见。塔西南联队认为,油源主要来自寒武—奥陶系,同时也有石炭系成分参入。其理由是甾烷、藿烷、正构烷烃分布及族组份等资料反映了原油成熟度高,而且有远距离的运移效应。这种高成熟度原油只能解释主要来自寒武—奥陶系,而不是来自现在还处低成熟—成熟的石炭系源岩,且石炭系储油层有断

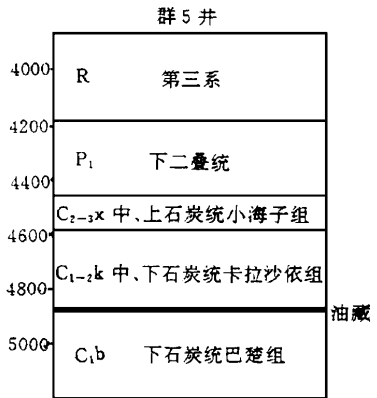


图 1 群 5 井地层柱状剖面示意图
Fig. 1 A sketch map showing the stratigraphic profile of Qun 5 Well

^① 朱永刚等,1994,塔里木盆地西南坳陷羊布拉克背斜群 5 井完井地质总结报告,塔里木石油勘探开发指挥部地质监督办公室。

裂沟通寒武—奥陶系源岩,使寒武—奥陶系的原油有向上运移到石炭系的条件。而且,原油饱和烃和碳同位素组成为 -35% — -28% ,这与寒武—奥陶系源岩的数值更为接近。但从老鲛烷/植烷比值为 1.89 来看,又似乎有石炭系油源的成分。而塔指研究大队则认为曲 1 井原油的油源应为陆相地层,即石炭系自生自储的原油。也有人^①根据原油物理性质和含硫量等资料及区域生油岩的分布认为曲 1 井、曲 3 井、麦 3 井和群 5 井的原油主要来自于古生界的寒武—奥陶系,而石炭—二叠系及侏罗系也有一定贡献,属混源油。

总之,群 5 井原油的油源尚未有肯定的说法。本文拟利用原油芳烃资料试图对该井石炭系油藏的油源等问题作一探讨。

1 样品

所研究的两个油样采自群 5 井下石炭统巴楚组储层中。样品 A 的采样深度为 4884.4 m (油藏的中部),样品 B 为 4894.0 m (油藏底部)。

2 实验

柱色谱:玻璃柱长 40 cm,内径 7 mm。层析硅胶 0.3—0.08 mm,氯仿抽提到不发荧光,180℃活化 4 小时。层析氧化铝 0.149—0.074 mm,400℃活化 4 小时。实验中所用的溶剂均为经蒸馏的分析纯。

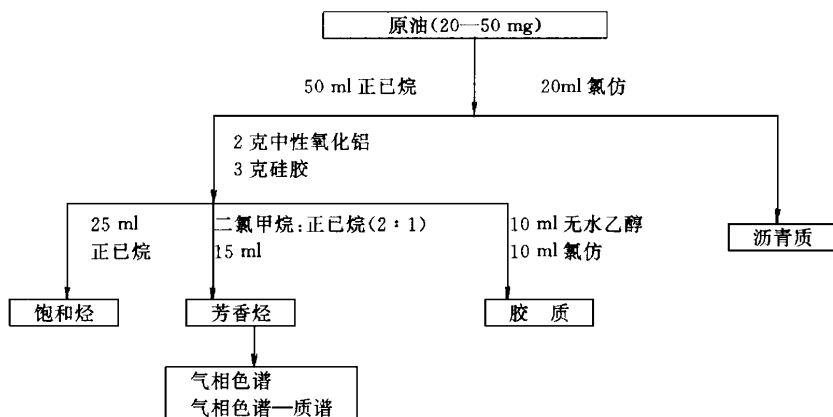


图 2 样品的分离、分析流程图

Fig. 2 The Flow Diagram for Isolation and Analysis of the Samples

气相色谱—质谱:Finnigan MAT 公司 SSQ700 型色谱—质谱分析仪, DB5 MS 25 m×0.25 mm 石英毛细管柱,载气为氦气,柱前压 8Psi,分流比 30:1,进样量 1 μ l,气化温度 300℃,传输线温度 290℃,柱温 100—300℃,以 3℃/min. 的速度升温,质谱电离方式 EI,离子源温度 150℃,电子能量 70 eV,发射电流 400 μ A,电子倍增器电压 1200V,质量范围 50—500 amu,扫描时间 1.5 s。本项研究的分离、分析流程见图 2。

3 结果与讨论

图 3、图 4 为两个原油样的芳烃馏份气相色谱图。对比两图可以看出,两个样的芳烃分布特征极为相似,从表 1 和图 5 也能看出这一特点,表明该油藏中部和底部的原油分布的均一性好,油藏各部分的油可能具有相同的油源。

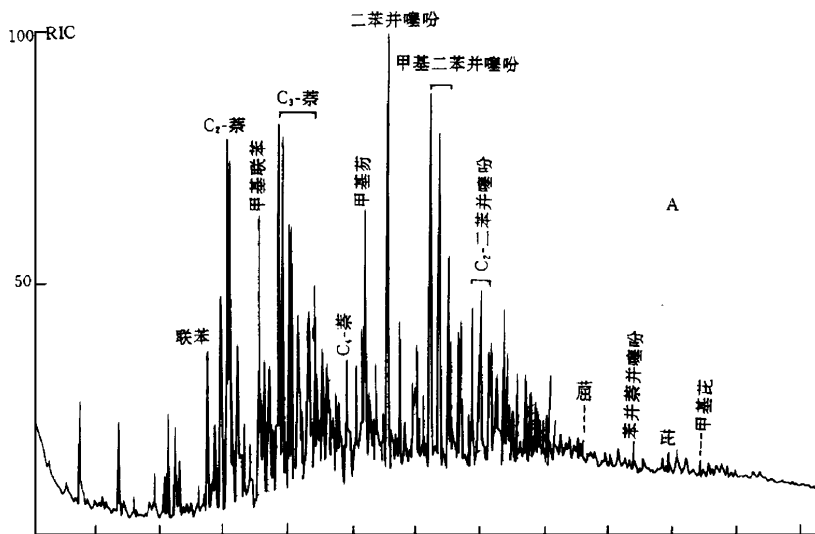


图 3 群 5 井油样(A)芳烃馏份气相色谱—质谱总离子流图

Fig. 3 GC-MS of the Aromatic Fraction from Qun 5 Well Oil A.

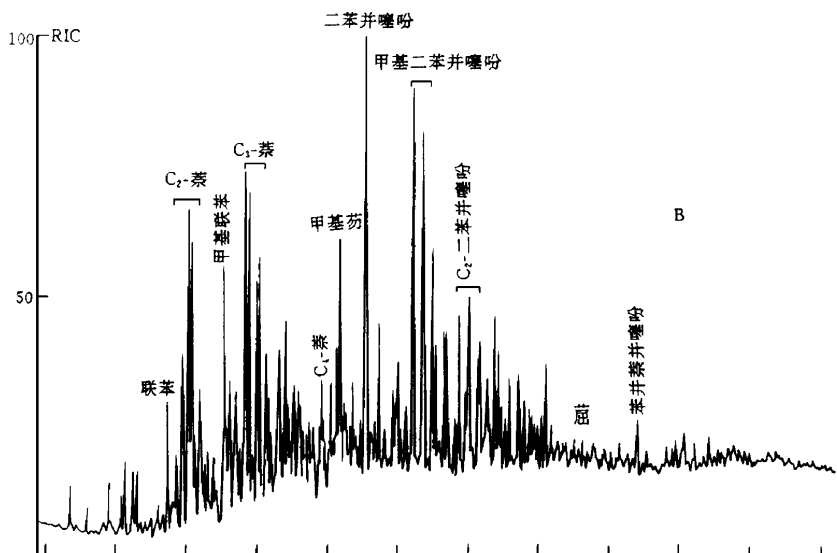


图 4 群 5 井油样(B)芳烃馏份气相色谱—质谱总离子流图

Fig. 4 GC-MS of the Aromatic Fraction from Qun 5 Well Oil B.

表 1 群 5 井原油芳烃系列化合物组成(%)

Table 1 The Compositions of Aromatics of Qun 5 Well oils (%)

样品	深度(m)	苯	萘	菲	屈	二苯并噻吩	苯并萘噻吩	联苯	茈	芘
A	4884.4	1.85	38.45	9.52	0.17	23.01	0.78	7.94	6.18	0.15
B	4894.0	2.83	29.94	10.45	0.23	26.33	1.07	16.89	5.67	—

在 A、B 两个油样中, 萘的含量很高, 分别为 38.45% 和 29.94%(表 1), 萘系列化合物有萘、甲基萘[2-甲基萘(β), 1-甲基萘(α)], 二甲基萘[1,7-二甲基萘($\alpha\beta$), 2,6-二甲基萘($\beta\beta$), 1,6-二甲基萘($\alpha\beta$), 2,3-二甲基萘($\beta\beta$)和 1,5-二甲基萘($\alpha\alpha$)等化合物], 三甲基萘, C_4 -萘和 C_5 -萘(图 6), 主要为二甲基萘和三甲基萘, 其次为甲基萘和 C_4 -萘, C_5 -萘的含量则很小。此外, 还有少量的乙基萘。萘含量较高而高环数芳烃含量较低可能是原油经历了长距离运移的缘故。

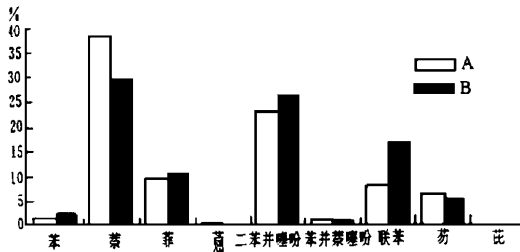


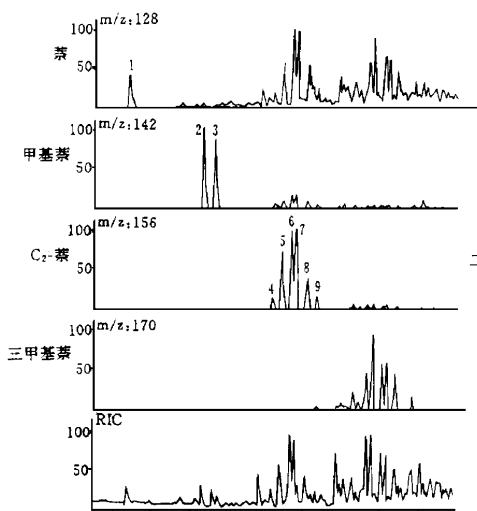
图 5 群 5 井原油芳烃宏观组成直方图

Fig. 5 The Histogram of Distributions of Aromatics in Qun 5 Well Oils

二苯并噻吩系列化合物在该两油样(A、B)中的含量也相当高, 分别为 23.01% 和 26.33%, 其含量在芳烃化合物中仅次于萘系列(表 1)。该系列化合物有二苯并噻吩、甲基二苯并噻吩(4-甲基、2-甲基、3-甲基和 1-甲基二苯并噻吩)、二甲基二苯并噻吩和 C_3 -二苯并噻吩(图 7), 它们在两个样中的分布很相似。另外, 可能尚有少量的 C_4 -二苯并噻吩。大量的含硫化合物的存在显示出原油形成于还原的沉积环境中。而且, 丰富的噻吩硫(如二苯并噻吩和烷基二苯并噻吩)含量指示着碳酸盐岩沉积环境(Hughes, 1984)。即是说, 群 5 井原油有来自于还原环境下形成的碳酸盐岩生油岩的成分。 C_2 -二苯并噻吩和 C_3 -二苯并噻吩与二苯并噻吩和甲基二苯并噻吩相比, 含量较低些, A、B 两个样的(C_2 + C_3 -二苯并噻吩)/(二苯并噻吩+甲基二苯并噻吩)的比值分别为 0.738 和 0.722(相近), 进一步表明原油的高成熟度与实际情况相吻合。并且二个油样的成熟度相近。

根据林壬子等(1987), 以大庆为代表的淡水湖的原油, 芳烃组成以萘、菲、屈系列为主, 约占芳烃总组成的 80%, 其中菲占 56%, 含硫芳烃(以硫茈形式存在)仅占 2.9%。而典型的内陆盐湖盆地江汉盆地的原油芳烃组成的特征是萘系列化合物含量较高。高含盐岩的潜江组原油以高硫低菲为显著特征, 含硫芳烃高达芳烃总组成的 38.84%(比群 5 井原油的要高 10%左右), 相当于一一般原油的 10 倍。该组原油的含硫芳烃为噻吩类(苯并噻吩、二苯并噻吩

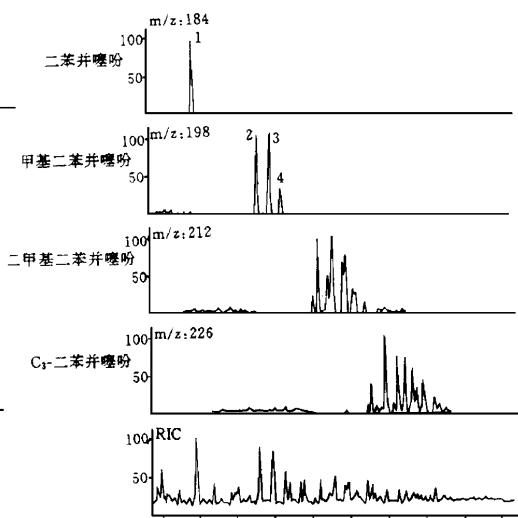
和烷基噻吩),有别于淡水湖盆原油的噻吩类组合(硫茛形式)而与群5井原油的含硫芳烃组成相类似。再结合群5井原油高含萘的特点,可知群5井原油与江汉潜江组原油在成因上可能有相类似之处,推测可能亦形成在含盐度较高的环境中。但从含硫化化合物的含量来看,群5井原油的形成环境的盐度应比潜江组原油的低。



1. 萘 2. 2-甲基萘(β) 3. 1-甲基萘(α) 4. 乙基萘
5. 2,6-二甲基萘($\beta\beta$) 6. 1,7-二甲基萘($\alpha\beta$) 7. 1,6-二
甲基萘($\alpha\beta$) 8. 2,3-二甲基萘($\beta\beta$) 9. 1,5-二甲基萘($\alpha\alpha$)

图6 群5井油样(A)萘系列
质量色谱图和总离子流图(与样B的极为相似)

Fig. 6 The RIC and Mass Chromatograms of
Naphthalene Series in Qun 5 Well Oil A
(Similar to those of Naphthalene Series
in Qun 5 Well Oil B)



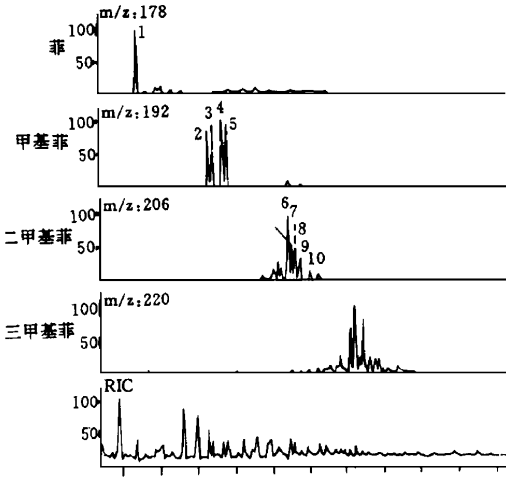
1. 二苯并噻吩 2. 4-甲基二苯并噻吩
3. 2-甲基二苯并噻吩+3-甲基二苯并噻吩
4. 1-甲基二苯并噻吩

图7 群5井油样(A)二苯并噻吩系列质量
色谱图和总离子流图(与样B的极为相似)

Fig. 7 The RIC and Mass Chromatograms of
Dibenzothiophene Series in Qun 5 Well Oil A
(Similar to those of Dibenzothiophene Series
in Qun 5 Well Oil B)

4-甲基二苯并噻吩在群5井原油中的含量较高。一般说来,海相生油岩及原油中噻吩类化合物含量较高,且与沉积环境的水体含盐度成正比。黄第藩等(1994)^①分析了大量的塔里木盆地样品的芳烃化合物,认为灰岩中的4-甲基二苯并噻吩/菲比值要大于泥岩中的该比值,塔里木盆地地下古生界的该比值一般高于石炭系的该比值。因此,噻吩类化合物将有助于对塔西南生油岩的沉积环境和岩类的研究。

^① 黄第藩,赵孟军,塔里木盆地古生界海相烃源岩的地质地球化学特征、热演化和成烃模式,石油勘探开发科学研究院,北京,1994。



1. 菲 2. 3-甲基菲 3. 2-甲基菲 4. 9-甲基菲 5. 1-甲基菲
6. 1,3-二甲基菲 7. 1,7-二甲基菲 8. 2,3-二甲基菲
9. 1,9-二甲基菲 10. 1,8-二甲基菲

图 8 群 5 井油样(A)菲系列质量色谱图和总离子流图(与样 B 的极为相似)

Fig. 8 The RIC and Mass Chromatograms of Phenanthrene Series in Qun 5 Well Oil A (Similar to those of Phenanthrene Series in Qun 5 Well Oil B)

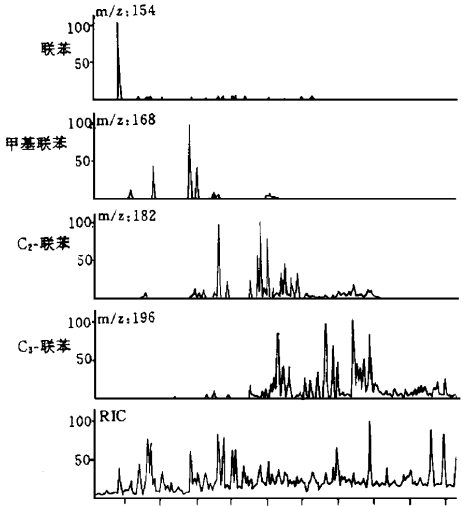


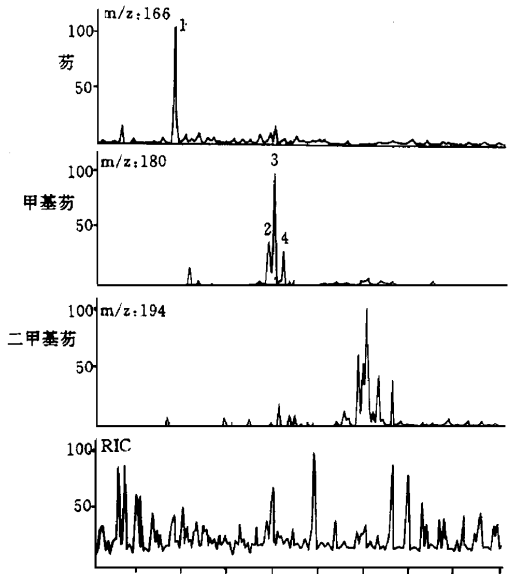
图 9 群 5 井油样(A)联苯系列质量色谱图和总离子流图(与样 B 的极为相似)

Fig. 9 The RIC and Mass Chromatograms of Xene Series in Qun 5 Well Oil A

(Similar to those of Xene Series in Qun 5 Well Oil B)

群 5 井原油中除二苯并噻吩及其烷基衍生物外,含硫化合物还有苯并萘并噻吩系列和少量的三甲基苯并噻吩。原油的含硫化合物含量十分丰富。样品 A 和 B 的苯并萘并噻吩系列均含苯并萘并噻吩及其甲基衍生物,其中样品 B 还有 C₂-衍生物。三甲基苯并噻吩的含量很低,在样品 B 中仅为 0.40%。

群 5 井原油含较高浓度的三环芳烃化合物,主要为菲系列,含量为 10%左右(表 1),有菲、1-甲基菲、2-甲基菲、3-甲基菲、9-甲基菲、1,7-二甲基菲、2,3-二甲基菲、1,3-二甲基菲、1,9-二甲基菲、1,8-二甲基菲、三甲基菲等(图 8)。菲和蒽同为三环芳烃,由于两者的苯环之间耦合方式不同而热稳定性有所差异。大量生油岩样品芳烃馏份分析结果表明,低成熟样品中蒽的含量较高,在色谱图上其峰高接近于菲。蒽和甲基蒽的热稳定性



1. 茚 2. 2-甲基茚 3. 1-甲基茚 4. 4-甲基茚
图 10 群 5 井油样(A)茚系列质量色谱图和总离子流图(与样 B 的极为相似)

Fig. 10 The RIC and Mass Chromatograms of Fluorene Series in Qun 5 Well Oil A (Similar to those of Fluorene Series in Qun 5 Well Oil B)

较低,当成熟度增加时,其相对含量逐渐减少^①。

A、B油样中苯系列化合物含量较低,分别为1.85%和2.83%,有环烷基苯和链烷基苯。链烷基苯中的烷基碳数为C₇—C₁₁。群5井原油中没有发现甲基烷基苯系列,烷基苯系列碳数又较低且其含量小,表明该井原油的来源与陆相高等植物联系不大。一般认为甲基烷基苯化合物系由长链脂肪酸经环化和芳构化作用而来。高等植物中富含植物蜡,在演化过程中它们易发生环化和芳化,因而煤层中这些化合物较丰富。

联苯系列化合物在A、B样中的含量分别为7.94%和16.89%。有机化学实验表明,联苯具有高度的热力学稳定性。林壬子(1987)认为联苯系列可能是高温催化裂解的产物。联苯系列的大量出现,可能是有机质高熟的潜在标志。群5井原油中联苯系列化合物有联苯、甲基联苯、C₂-联苯、C₃-联苯(图9)和C₄-联苯,其中以C₁-、C₃-和C₄-联苯为主,联苯和C₂-联苯次之。

A、B样中均有芴系列化合物被检测,其含量分别为6.18%和5.67%(表1)。而基本骨架与之相似的氧芴(二苯并呋喃)则没有检测到。另一基本骨架与之相似的化合物硫芴(即二苯并噻吩)则大量存在(前面已述)。一般地,在弱氧化或弱还原的环境中,氧芴含量可较高;在正常还原环境中, α -碳原子被氢饱和,芴系列含量可能较为丰富;在强还原环境中则可被还原成含硫芳烃,以硫芴占优势。由此可见,群5井原油的生成环境应该属于强的还原环境。在群5井原油芴系列中主要为芴、甲基芴(2-甲基、1-甲基和4-甲基芴)和二甲基芴(图10),也有少量的C₃-芴。前人的研究表明^②,塔里木盆地陆相油具有较高的呋喃类化合物,而群5井原油没有氧芴被检测到的事实再次表明了该井原油与陆相成因关系不大。林壬子等(1987)用三芴(芴、氧芴和硫芴)系列组成特征的三角图研究了我国的一些原油和生油岩的三芴含量组成特征与沉积环境的关系,认为海相原油及海相油源岩,主要集中在三角形中硫芴含量大于50%的上部。对于群5井原油来说,硫芴含量已远大于该值(表2),因

表2 群5井原油样A、B的
三芴系列组成特征

Table 2 Compositions of Fluorene Series,
Dibenzosuran Series and Dibenzothiophene Series
in Qun 5 Well Oils A and B

样品	三芴系列组成(%)		
	芴	氧芴	硫芴
A	21.2	0.0	78.8
B	17.7	0.0	82.3

表3 群5井原油样A、B的
芘—蒽—联苯系列组成特征

Table 3 Compositions of Pyrene Series,
Chrysene Series and Xenene Series
in Qun 5 Well Oils A and B

样品	芘系列、蒽系列和联苯系列的组成(%)		
	芘	蒽	联苯
A	1.8	2.1	96.1
B	0.0	1.3	98.7

表4 群5井原油样A、B的
芘—芴—硫芴系列组成特征

Table 4 Compositions of Pyrene Series,
Fluorene Series and Dibenzothiophene
Series in Qun 5 Well Oils A and B

样品	芘系列、芴系列和硫芴系列的组成(%)		
	芘	芴	硫芴
A	0.5	21.1	78.4
B	0.0	17.7	82.3

① 朱扬明等,塔里木盆地中生界陆相生油层和原油的地球化学研究,江汉石油学院,1994。

此可以判定其应属海相原油。

主要来源于陆相高等植物的萜、卡达烯和蒽烯等化合物在群 5 井原油中没检测到。而这些化合物在塔里木盆地中生界尤其是侏罗系芳烃组分中比较丰富,再结合沉积环境的还原性等地质资料,可以认为,群 5 井原油来自中生界煤系地层的可能性可以排除。实际上,在石炭系中已检测到比较丰富的蒽烯和蒽系列。在二叠纪地层中则检测到比较高含量的氧芴、蒽、芴和屈系列化合物甚至芘(范璞,1990),表明二叠系生油岩主要形成于弱还原-弱氧化环境中,有较多的陆源有机质输入。因此,石炭-二叠纪地层给群 5 井油藏提供油气的可能性也不太大。虽然,在 A、B 油样中有屈系列(A 样中有屈,B 样中有屈和甲基屈)存在,在 A 样中还有很少量的芘系列(芘和甲基芘)检测到,但其含量甚小(表 1),且屈和芘系列的生源和环境意义也不甚明确。

根据黄第藩等(1994)^①用屈—芘—联苯系列化合物三角图的研究表明,塔里木盆地石炭系岩石以高芴系列化合物为特征(多在 45%以上)。而群 5 井原油的芘系列化合物在芘、屈和联苯系列中只占很小的比例,为 0%—1.8%(表 3)。黄第藩等在同一项研究中还用噻吩(硫芴)—芘—芴三角图研究了石炭系生油岩,也发现了石炭系以高芴系列为特征(多在 60%以上)。在本文的研究中,我们在群 5 井油中所检测到的芘只占二苯并噻吩、芴和芘系列的 0%—0.5%(表 4),与石炭系的该数值相差甚远。因此,我们认为群 5 井原油与石炭系源岩并无亲缘关系。

4 几点认识

(1) 本文所研究的来自群 5 井油藏中部和底部的两个油样 A 和 B 中的芳烃化合物分布极为相似(总体分布及各系列化合物的分布都很相似),油藏的均一性好,油藏各部位的油气应有相同的来源。

(2) 从原油的含硫芳烃化合物(噻吩类)的高含量和分布特征、三芴系列的分布、萘含量等多项参数来看,群 5 井原油应来自盐度较高的强还原环境下形成的海相碳酸盐岩生油岩。

(3) 根据较高含量的联苯、三环芳烃中主要为菲系列化合物和二苯并噻吩系列的分布特征可知,群 5 井原油已处高成熟阶段,与实际情况相吻合,且不同部位的原油的成熟度可能相近。

(4) 目前的研究认为,塔里木盆地西南坳陷的寒武—奥陶、石炭—二叠、侏罗—白垩系都发育有较好的生油岩。根据群 5 井原油的芳烃组合特征并结合原油的成熟度、沉积环境等多项因素判断,中生界作为油源的可能性可以排除。根据本文的分析,该井原油与石炭—二叠系生油岩的芳烃面貌(如反映陆源有机质输入的指标及氧化—还原环境指标等)差别很大,故石炭—二叠系作为群 5 井油源可能性也不大。群 5 井位于塔里木盆地西南坳陷北斜坡边缘,附近地区的石炭系未成熟。从本项研究可清楚看出,群 5 井原油低环芳烃化合物(如萘)含量高,而高环数芳烃(如四环的屈和芘)含量低,表明原油经历了较长距离的运移,并非石炭系自生自储的。由此可见,群 5 井原油应来自寒武—奥陶系。寒武—奥陶系是一套形成

^① 黄第藩,赵孟军,塔里木盆地古生界海相烃源岩的地质地球化学特征、热演化和成烃模式,石油勘探开发科学研究院,北京,1994。

在强还原环境下的海相碳酸盐岩系,环境水有一定的盐度,且目前已处于高一过成熟阶段,这些特征都与群 5 井原油的芳烃化合物所提供的信息吻合,再次表明,芳烃对研究成熟度较高的原油的油源、沉积环境和运移等都有十分重要的意义。

收修改稿日期:1995 年 12 月 30 日

参 考 文 献

- [1] Hughes, 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*. (J. G. Palacas, ed.), American Association of the Petroleum Geologists, *Studies in Geology* 18, 181—196.
- [2] 林壬子等, 矿物燃料中多环芳烃的石油地球化学意义, 见《有机地球化学文集》, 中国地质学会石油地质委员会编, 北京: 地质出版社, 1987, 129—140。
- [3] 范璞主编, 塔里木油气地球化学, 北京: 科学出版社, 1990。

Study on Aromatic Hydrocarbons of Crude Oils from Qun 5 Well in Tarim Basin

Liu Luofu Wang Weihua Xu Xinde and Mao Dongfeng

(Universit of Petroleum, Beijing 102200)

Abstract

Based on the analytical data of aromatics of the crude from Qun 5 Well in Tarim basin, the oils of this well were thought to be in an excellent homogeneity, and there was the same source for oils from different parts of the reservoir. The Qun 5 Well oils are highly mature and are thought to be generated from the Cambrian—Ordovician carbonates which were formed in marine environment with a strongly reducing condition. A long—distance migration had occurred to the oils which were accumulated in Bachu formation of the lower Carboniferous.