

石油碳、氢同位素组成的研究

沈平 徐永昌

(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘要 通过对我国18个含油气区、385个石油样品进行碳、氢同位素和部分馏份碳同位素分析,将所获数据对两种不同性质的石油如正常原油和轻质(凝析)油分别研究其碳、氢同位素地球化学特征,提出轻质(凝析)油的碳同位素值($\delta^{13}C$ 为 $-32.5\text{‰} \sim -24.3\text{‰}$)比正常原油($\delta^{13}C$ 为 $-34.4\text{‰} \sim -24.6\text{‰}$)相对偏高;石油馏份中芳烃碳同位素组成的变化受母质继承效应更为明显。因此,用芳烃碳同位素值可以判识不同母质来源的石油。与海相有关的轻质(凝析)油的氢同位素值大于 -150‰ ,而非海相轻质(凝析)油的 δD 值(δD 为 $-210\text{‰} \sim -105\text{‰}$)基本覆盖了海相轻质油的分布范围,从淡水—微咸水—半咸水和海水环境其氢同位素有明显变重趋势,表明氢同位素主要与沉积环境密切相关。

关键词 正常原油 轻质(凝析)油 碳、氢同位素 成烃母质环境

第一作者简介 沈平 女 62岁 研究员 地球化学

碳、氢是构成石油的主要元素。从30年代始,一些学者对石油的碳同位素组成做了分析,Craig (1953)^[1]首先作了系统的总结。随后对石油中氢同位素组成的研究也予以重视。60年代以来在更多的学者在积累资料的基础上进行了大最广泛深入的研究工作^[2,3,4,5],并以理论和实际应用方面阐明了碳、氢同位素研究的价值。笔者对我国18个含油气区收集了385个样品,其中正常原油262个,轻质(凝析)油123个。时代上从寒武到第三纪均有分布,具有一定的代表性。通过对石油总烃和部分馏分中碳、氢同位素分析,取得大量数据,结合地区地质背景,探讨成烃母质和沉积环境。

1 碳同位素组成

1.1 石油总烃碳同位素组成

分析结果表明,正常原油和轻质(凝析)油的碳同位素分布范围宽,其 $\delta^{13}C$ 值分别为 $-34.4\text{‰} \sim -24.6\text{‰}$ 和 $-32.5\text{‰} \sim -24.3\text{‰}$ 二者的高、低差值达10和8‰(见图1)。正常原油 $\delta^{13}C$ 值的主峰值在 $-30\text{‰} \sim -29.5\text{‰}$,广泛分布于 $-33\text{‰} \sim -27.5\text{‰}$,从频率分布形态,大体可分为三组:① $\delta^{13}C$ 值 $< -30\text{‰}$;② $\delta^{13}C$ 值为 $-30\text{‰} \sim -28\text{‰}$;③ $\delta^{13}C$ 值 $> -28\text{‰}$ 。轻质油和凝析油的总烃 $\delta^{13}C$ 值主要分布在 $-28\text{‰} \sim -26\text{‰}$,主峰值为 $-27\text{‰} \sim$

-26.5‰

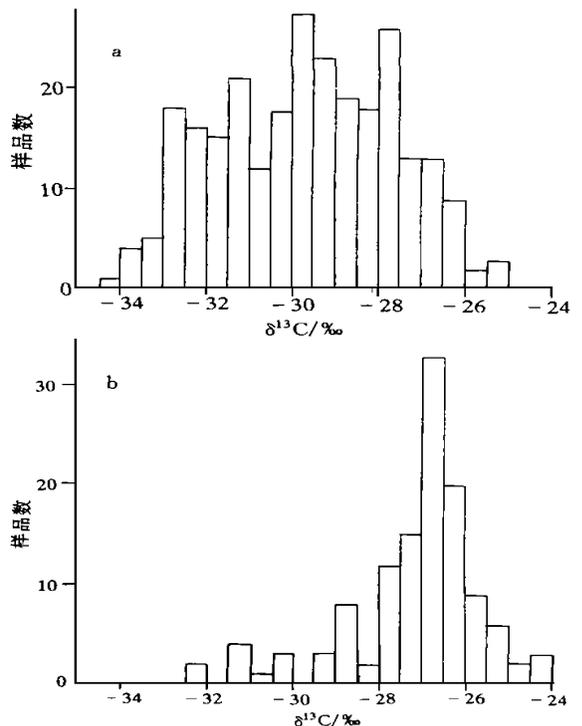


图1 石油总烃碳同位素频率分布
a. 正常原油; b. 轻质油和凝析油

Fig. 1 Frequency distribution of carbon isotopes of total hydrocarbons of crude oils

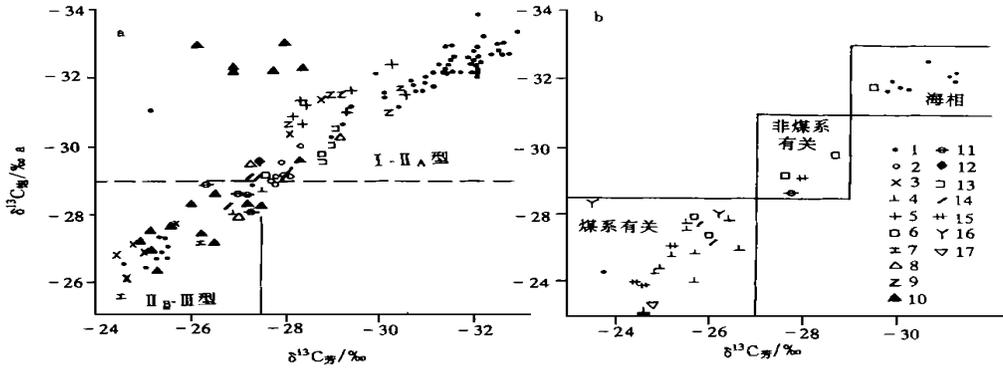


图 2 石油中 $\delta^{13}C_{\text{饱}}$ 和 $\delta^{13}C_{\text{芳}}$ 关系

a. 正常原油; b. 轻质油和凝析油; 1. 塔里木; 2. 准噶尔; 3. 柴达木; 4. 吐哈; 5. 酒东酒西; 6. 四川; 7. 江汉;
8. 南襄; 9. 百色; 10. 辽河; 11. 济阳; 12. 黄骅; 13. 苏北; 14. 东濮; 15. 鄂尔多斯; 16. 崖 13-1; 17. 澳大利亚

Fig. 2 Correlation of $\delta^{13}C_{\text{sat}}$ and $\delta^{13}C_{\text{aro}}$ of crude oils

总体看, 轻质(凝析)油的碳同位素比正常原油相对偏高, 即相对富集 ^{13}C 。从碳同位素分布特征可分为三组: ① $\delta^{13}C$ 值 $< -30\%$; ② $\delta^{13}C$ 值为 $-29.5\% \sim -28\%$; ③ $\delta^{13}C$ 值 $> -28\% \sim -24\%$, 而轻质(凝析)油的碳同位素值主要分布在此范围^[6]。

石油碳同位素组成的变化主要受源岩母质类型和热演化阶段的制约, 其效应对同位素分馏的影响较小, 而我国石油碳同位素的差异之大, 其根本原因只能从有机母质同位素特征进行探索, 这意味着有可能用碳同位素组成来区别不同成因来源的石油。从上述石油碳同位素组成特征看, 正常原油主要有 I、II 型母质形成, 轻质油和凝析油除与 I-II 型母质有关外, 主要为 II_B-II 型母质生成的油, 其中相当部分与煤系地层所形成的油有关。

1.2 饱和烃、芳烃碳同位素组成

将石油分离为饱和烃和芳烃 2 个馏份进行碳同位素测定, 所获数据绘制于图 2, 图中可见, 不同来源的石油, 其饱和烃和芳烃的碳同位素组成具有明显差异, 对 II_B-II 型或煤系有关的轻质油, 其饱和烃和芳烃都富集较重的碳同位素, 而与煤系有关的饱和烃、芳烃碳同位素 ($\delta^{13}C_{\text{饱}} > -28.5\%$; $\delta^{13}C_{\text{芳}} > -27.5\%$) 比 II-II 型形成的原油 ($\delta^{13}C_{\text{饱}} > -29\%$, $\delta^{13}C_{\text{芳}} > -27.5\%$) 稍偏重。I-II 型原油与非煤系和海相有关的轻质油(或凝析油)相比, 均具有较轻的饱和、芳同位素组成。而与煤系有关的轻质(凝析)油中的芳烃具更重的碳同位素组成, 它与饱和烃碳同位素相比其变化范围更窄。因此, 利用芳烃的碳

同位素组成分布特征更有利于探讨成烃母质和沉积环境。近年来, 氢同位素在石油和天然气的研究和勘探中占有重要地位。国内外学者对氢同位素的应用已引起很大重视。

2 氢同位素组成

2.1 石油氢同位素组成

图 3 是石油氢同位素频率分布图。图中 a. 正常原油的 δD 值为 $-269\% \sim -93\%$; b. 轻质(凝析)油的 δD 值为 $-210\% \sim -105\%$, 二者氢同位素分布范围都很宽, 其中海相有关的轻质油(凝析)油的氢同位素值大于 -150% , 而非海相轻质油的 δD 值基本覆盖了海相轻质油的分布范围。

沈平^[7]对不同沉积环境产出的轻质油和凝析油的研究, 从淡水-微咸水-半咸水和海水环境, 其氢同位素值有明显变重趋势, 反映了氢同位素的变化不仅与母质有关, 而更主要与沉积介质密切相关, 因此, 可把氢同位素作为一种指相指标。

2.2 石油中碳、氢同位素关系

笔者收集不同母质来源, 成熟度相近的有关资料进行分析(见图 4)。

2.2.1 正常原油的碳、氢同位素组成

从图 4 可见, 其 $\delta^{13}C$ 值为 $-33\% \sim -25\%$, δD 值为 $-230\% \sim -93\%$ 。图中将原油 $\delta^{13}C$ 值以 -28% 作一线, $< -28\%$ 者为 I-II_A 型母质相关的油, $> -28\%$ 者为 II_B-II 型母质有关的油; δD 值以 -150% 作一虚线, $< -150\%$ 者为淡水-微咸水湖相

环境,我国正常原油主要形成于这类沉积环境。
 $> -150\%$ 者为半咸水-咸水介质环境,这类原油主要分布在我国的江汉盆地, δD 值最高达 -93% ,为我国高盐度咸水湖盆地形成原油的同位素特征,母质为II-II型。其它尚有辽河,南襄和福山凹陷等油气区存在某些含盐度较高的沉积相生成的原油其母质主要为II型干酪根。

2.2.2 轻质(凝析)油的碳、氢同位素组成

沈平^[7]详细研究过轻质(凝析)油中碳、氢同位素组成特征。据图5简单阐述如下:与I、II型母质

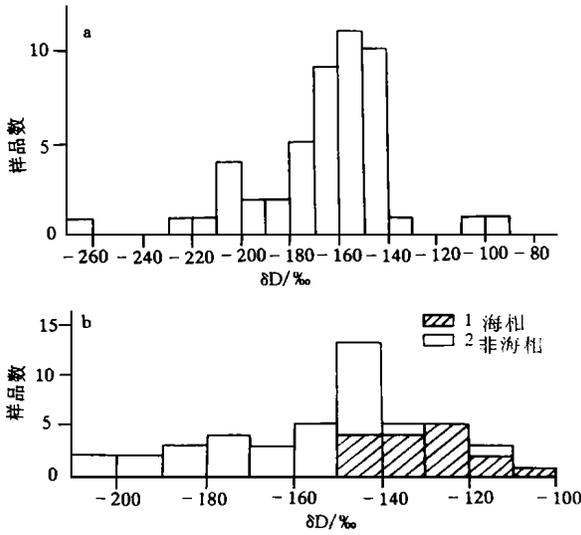


图3 石油氢同位素频率分布 a. 正常原油; b. 轻质(或凝析)油
 Fig. 3 Frequency distribution of hydrogen isotopes of crude oils

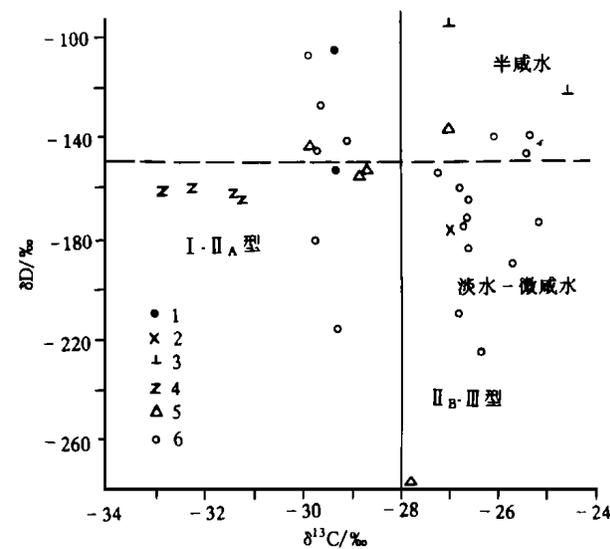


图4 正常原油 $\delta^{13}C$ 和 δD 关系
 1. 福山; 2. 吐哈; 3. 江汉; 4. 百色; 5. 南襄; 6. 辽河
 Fig. 4 Correlation of $\delta^{13}C$ and δD of normal oils

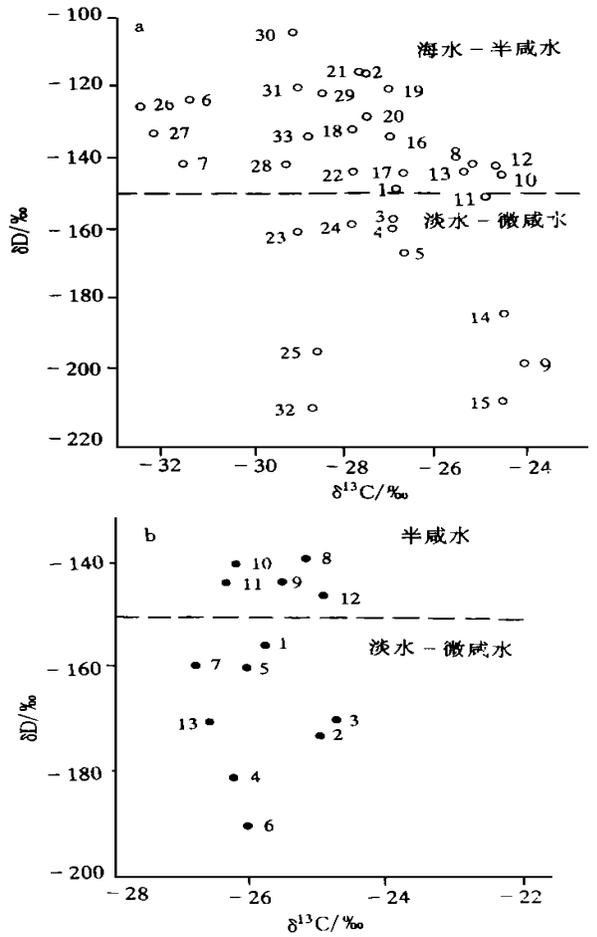


图5 轻质油和凝析油 $\delta^{13}C$ 与 δD 关系
 a. 与非煤系有关: 1. 文 12; 2. 文 82; 3. 桥 14; 4. 卫气 1; 5. 开 28; 6. 中 24; 7. 中 23; 8. 板 820; 9. 板 8-15-19; 10. 齐 2-20-8; 11. 齐 2-21-011; 12. 齐 62; 13. 兴 13; 14. 锦 2-10-22; 15. 欢 2-25-9; 16. 和 17. 黄浅 1; 18. N₅; 19. 黄验 1(P, g); 20. 黄验 1(C₁); 21. 苏太 174(D₁W); 22. 苏太 174(S₂fn); 23. 永 7; 24. 苏 202; 25. 南松辽油 4; 26. 沙参 2; 27. 沙参 7; 28. 柯参 1; 29. 柯 243; 30. 柯 8; 31. 柯 18; 32. 柯 701; 33. 柯 428. b. 煤系有关: 1. 中 2; 2. 任 4; 3. 色 1; 4. 免 1; 5. 苏 402; 6. 泽 708; 7. 苏 11; 8. 文 23; 9. 文 31; 10. 白 10(E_{s4}); 11. 崖 13-1-4; 12. 界 3; 13. 温西 1.

Fig. 5 Correlation of $\delta^{13}C$ and δD of light oil and condensate oil

有关的轻质(凝析)油,其碳、氢同位素分布范围宽, $\delta^{13}C$ 值为 -32.5% ~ -24.3% , δD 值为 -210% ~ -105% ,大致可分为两组: I 组, $\delta D < -150\%$ 为淡水-微咸水介质环境,由于母质类型的不同,其碳同位素也随之变化。如南松辽(白垩系)和塔里木柯克亚 701 井为代表的淡水-微咸水湖相形成的轻

质油;其次是辽河、苏北和东濮凹陷等下第三系的某些轻质油和凝析油也属此类。II组: δD 值 $> -150\%$ 为半咸水-海水介质环境。根据有机母质和沉积相的不同可分为: ①四川中坝气田上三叠统雷口坡组、塔里木沙雅和柯克亚以及苏北黄桥古生界、三叠系等, 为海相环境形成的轻质油, 具有较轻的碳同位素和较重的氢同位素组成, 其 $\delta^{13}C$ 值为 $-32.5\% \sim -27\%$, δD 值为 $-143\% \sim -105\%$ 。②辽河盆地的沙四和沙三下和东濮凹陷沙三段以上的轻质油具较重的碳、氢同位素组成, 其 $\delta^{13}C$ 值为 $-27.8\% \sim -24.6\%$, δD 值为 $-150\% \sim -141\%$ 。表明这两个地区均存在过咸水湖相的沉积环境。

与煤系(或II型母质)有关的轻质油和凝析油, 具有相对较重的碳、氢同位素组成, 碳同位素分布较窄, 其 $\delta^{13}C$ 值为 $-27.0\% \sim -24.3\%$, 平均 -25.9% , 这与III型母质的碳同位素组成相似 ($\delta^{13}C \approx -25\%$); 氢同位素分布较宽, 其 δD 值为 $-181\% \sim -139\%$, 平均 -158% 。按氢同位素组成可将其划分为两组: I组, δD 值 $< -150\%$, 如吐哈盆地侏罗系、四川中坝气田上三叠统须家河组、陕甘宁胜利井气田和冀中的苏桥等部分与二叠系煤系有关的轻质油属该组, 具陆相淡水沼泽的氢同位素特

征; II组: δD 值 $> -150\%$, 如东濮凹陷文留气田和南海崖 13-1 气田的轻质油和凝析油, 主要与滨海沼泽和海陆交互相沉积环境有关。

研究表明, 沉积相控制了有机母质, 不同有机母质又显示出碳同位素组成的差异, 而氢同位素是一项较好的指相指标。因此, 笔者认为可以利用石油碳、氢同位素组成来判识成烃母质和沉积环境。

参 考 文 献

- 1 Craig H. The geochemistry of The stable carbon isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1953, (3): 53
- 2 Degens E T. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: Eglinton G, Murphey M T J, eds. *Organic geochemistry*. Springer, Berlin-Heidelberg-New york, 1969.5 ~ 10
- 3 Galimou E M. Carbon isotopes in oil-gas geology. *Nedra Moscow precamb Res*, 1973, (5): 221
- 4 Stahl W. Carbon isotope in petroleum geochemistry. In: Jage E, Hunziker J C, eds. *Lecture in isotope Geology*. Sptinger-Verlag, Berlin-Heidelberg-New york, 1980. 22 ~ 25
- 5 陈锦石, 陈文石. 碳同位素地质学概论. 北京: 地质出版社, 1983. 2 ~ 5
- 6 徐永昌, 沈平, 陈践发等. 凝析油的地球化学特征. *中国科学(B辑)*, 1988, (6): 634 ~ 650
- 7 沈平. 轻烃中碳、氢同位素组成特征. *中国科学(B辑)*, 1993(11): 1 216 ~ 1 226

Study on Carbon and Hydrogen Isotopes Composition of Crude Oils

Shen Ping Xu Yongchang

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

Abstract

In this paper 385 crude oil samples from 18 oil-bearing areas of China have been analysed for carbon and hydrogen isotopic compositions and part of their saturated and aromatic hydrocarbons have been analysed for carbon isotopic compositions. Based on the analytical data, the geochemical characteristics of carbon and hydrogen isotopes have been studied for two different types of oils, i.e., normal oil and light oil (condensate) and the hydrocarbon generating organic sources and depositional environments have been discussed combined with local geological background. The author propose that the $\delta^{13}C$ values of light oil (condensate) ($\delta^{13}C - 32.5\% \sim -24.3\%$) are higher than that of normal oil ($\delta^{13}C - 34.4\% \sim -24.6\%$). The variation of carbon isotopic compositions of aromatic hydrocarbons of crude oils was obviously affected by the inheritance effect of organic

(Continued on page 144)