

原油中二苯并噻吩参数与源岩类型判识*

吴治君 张建军

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640)

关键词 二苯并噻吩参数、源岩类型、塔里木盆地

塔里木盆地下古生界海相原油之主力油源岩的岩石类型是勘探中亟待解决的课题。下古生界主要发育寒武-奥陶系海相碳酸盐岩,但也发育以中奥陶统萨干组 and 上奥陶统因干组为代表的黑色页岩层系。奥陶系黑色页岩和碳酸盐岩有类似的生源输入和沉积环境,生物标志物手段难以解决下古生界海相原油主要来自哪一类生油岩的问题。有关二苯并噻吩类(Dibenzothiophene homologues, DBTs')的研究在解决这一难题上取得了突破。

1 样品与实验

原油样品采自塔里木盆地寒武系至第三系六个层位的储层中,分布在塔北隆起各油田、塔中油区、库车坳陷和塔西南坳陷,代表了塔里木盆地工业油流的全部成因类型。研究中,对国内外数十个典型海相碳酸盐岩来源和泥页岩来源油中的 DBTs' 资料作了深入探讨。

DBTs' 的检测由 GC-MS 和 GC-AED(色谱-原子发射光谱联仪)完成的。原油经硅胶/氧化铝(3:1)柱分离出饱和烃、芳香烃和非烃馏份。芳香烃馏份送 GC-MS 分析。部分轻质油用 GC-AED 的硫谱检测。

2 原油中 DBTs' 的分布与油源岩类型判识

碳酸盐岩来源油通常比泥页岩来源油具有较高的含硫量(S%)。在低成熟到成熟阶段,碳酸盐岩来源油中,苯并噻吩和二苯并噻吩含量均较高;后者中甲基二苯并噻吩(MDBT)、二甲基二苯并噻吩(DMDBT)和三甲基二苯并噻吩(TMDBT)含量接近;MDBT 中, $4\text{-MDBT} > (2+3)\text{-MDBT} < 1\text{-MDBT}$, 呈“V”字型分布。泥页岩来源油中,主要是二苯并噻吩类;MDBT $>$ DMDBT $>$ TMDBT; $4\text{-MDBT} > (2+3)\text{-MDBT} > 1\text{-MDBT}$, 呈阶梯型分布。

热成熟度增加将破坏不稳定的噻吩和较不稳定的苯并噻吩,导致原油中 S% 的降低。DBTs' 中,发生明显的去甲基作用和甲基重排作用,造成 DBTs' 的分布呈现均一化的趋势。因此,成熟到高成熟原油中,主要是 DBTs' 化合物,且肉眼观测其分布难于直接找出碳酸盐岩来源油与泥页岩来源油的明显差异。如塔里木盆地下古生界和侏罗系的原油,美国 Alabama 州下侏罗统 Smackover 组碳酸盐岩来源油和英国北海侏罗系海相泥页岩来源油中的情况。

原油中有机硫化物来源于同生阶段还原态硫(S^{2-})通过双键等官能团加成进入类脂分子,分别形成各种分子结构的噻吩。含硫的五员噻吩环热稳定性差成熟度增加时,一方面开环脱硫;另一方面侧链环化并芳构化形成稍稳定的苯并噻吩,进而形成稳定对称结构的二苯并噻吩。在 DBTs' 的热演化中,1 位和 2,3 甲基不稳定,不断向较稳定的 4 位甲基重排。另一方面,1 位和 2,3 甲基也易脱落。前人曾报导过用 $4/1\text{-MDBT}$ (MDR) 值描述成熟度。然而,这个比值受有机质类型和沉积环境的影响更大。甚至在碳酸盐岩层序中,MDR 值变化与埋深也没有线性对应关系。为能更科学地描述 DBTs' 的去甲基和甲基重排作用,笔者提出二苯去甲基指数

* 本文系国家“八五”科技攻关项目部分研究成果

$DDI = [DBT \times 2 - (1+2+3) \cdot MDBT] / DBT + (1+2+3) \cdot MDBT]$ 和二苯并噻吩甲基基排指数 $DMI = [4 \cdot MDBT \times 2 - (1+2+3) \cdot MDBT] / \Sigma MDBT$ 。据公式, 计算了世界各地低成熟到成熟阶段典型碳酸盐岩来源油和泥页岩来源油中 DDI 和 DMI 参数。发现这两参数能清楚地将两大类原油区分开来。而 MDR, $4 \cdot MDBT / DBT$, $MDBT / DMDBT$ 等参数则不能奏效(表 1)。

表 1 典型海相碳酸盐岩来源油和泥页岩来源油中二苯并噻吩参数的分布

原油类型	样号	地区、油源岩	$R_o\%$	埋深(m)	$\frac{4 \cdot MDBT}{1 \cdot MDBT}$	4MDR	$\frac{(2+3) \cdot MDR}{MDR}$	IMDR	$\frac{MDBT}{\Sigma(D+T)MDBT}$	DDI	DMI
碳酸盐岩来源油	C-1	美国 Alabama 州, Smackover 组, J_3	>0.6	3202	1.10	1.13	0.75	1.02	0.52	1.08	1.17
	C-2			3565	2.8	2.90	1.50	1.16	0.37	0.82	1.56
	C-3			3765	4.08	4.08	2.88	1.00	0.33	0.61	1.54
	C-4	美国 Florida 州, Sunniland 组, K_1	<0.5	3318	0.48	1.00	0.86	2.08	0.42	0.76	0.76
	C-5			3517	1.50	2.00	2.88	1.33	0.24	0.58	0.97
	C-6	科威特 Kazhdumi 组 K_2	>0.9	2470	3.17	3.37	0.92	1.00	0.69	1.03	1.91
	C-7	科威特, 明纳吉什组, K_2	>0.9	2492	1.45	2.91	1.73	2.00	0.55	0.63	1.31
	C-8	阿联酋, 伊拉姆组, K_3		2351	1.59	1.42	0.42	0.89	1.18	1.30	1.56
	C-9	阿联酋, 哈蒂耶组, K_1		2537	1.52	1.09	0.49	0.72	1.41	1.36	1.42
	Zh24	四川中坝, 雷口坡组, T_2	>1.60	3656	8.88	1.31	1.07	0.15	0.95	1.35	1.55
泥页岩来源油	川参 1	四川泸州, 嘉陵江组, T_1	>1.70	1836	1.86	1.01	0.84	0.54		1.26	1.27
	S-1	英国北海, kimmeridge 组, J_3	>0.8	3171	8.90	2.30	0.60	0.26	0.62	1.61	2.18
	S-2A	美国 Texas 州, Pennsylvania 组, C_2	>1.0	1444	10.80	1.20	0.19	0.11	0.69	2.31	2.40
	S-2B		>1.0		13.73	4.58	0.63	0.23	0.91	1.61	2.53
	S-3	美国 Wyoming 州 Mory 页岩, K_1		1479	36.88	5.90	0.40	0.16	1.36	1.92	2.74
	83-18	美国 Oklahoma Woodrord 组, D_2	>1.1	2530	10.22	2.85	0.70	0.28	1.01	1.52	2.23
	S-4	印度尼西亚, 克拉斯曼组, N_2	>0.9	2735	8.13	1.00	0.29	0.12	2.19	2.13	2.13
	S-5	加拿大 Alberta, Beverhill 组, D_3		2627	21.67	1.97	0.40	0.09	1.31	2.01	2.40
	崖-13	中国南海, 莺黄和梅山组, N	>1.3	3680	7.93	0.75	0.42	0.09	0.74	1.99	1.79

4MDR: $4 \cdot MDBT / DBT$; $(2+3)MDR$: $(2+3) \cdot MDBT / DBT$; 1MDR: $1 \cdot MDBT / DBT$

从理论上讲, 碳酸盐成岩过程中, 缺少泥页岩中蒙脱石向伊利石转化时的 Lewis 酸性催化作用, 芳香环上甲基脱落和重排多属自由基型反应, 需要较高的活化能。前人模拟实验表明, 泥页岩酸性催化活度是碳酸盐岩的 100 倍以上。因此, 从低成熟到高成熟阶段, 泥页岩中的 DDI 和 DMI 均可高于碳酸盐岩中的值, DDI 和 DMI 是判识油源岩类型的专属性指标。

3 DDI 和 DMI 参数在塔里木盆地油源研究中的应用

塔里木盆地生油岩的 DDI 和 DMI 参数表明, 古生界碳酸盐岩和泥页岩样点能够截然分开, 证实了 DDI 和 DMI 指标的有效性和实用性。DDI 和 DMI 判识图表明塔里木盆地古生界海相原油主要来自碳酸盐岩生油岩、黑色页岩和石炭系暗色泥岩提供了部分油源。据此, 指出了下古生界主力油源岩的分布区是北部拗陷中部向西凸起的马蹄型广海陆棚相带。

研究表明, 二苯并噻吩类的演化与岩石类型及沉积环境的关系可以提供较丰富的地球化学信息。这项研究的深入正在进之中。