

塔里木原油含硫化化合物的地球化学意义

朱扬明

傅家谟 盛国英

(江汉石油学院, 湖北荆州 434102)

(中国科学院广州地球化学研究所, 510640)

塔里木盆地 30 余个代表性原油芳烃组分的色质和色谱-原子发射光谱分析资料表明, 不同成因原油的含硫化化合物含量和分布明显不同。与陆相原油相比, 海相原油以高二苯并噻吩系列($> 20\%$)、高 DBT/P(> 0.35) 为特征, 其中, 塔中局限性海湾相原油以这两参数值更高而与塔北台地相原油形成区别; 在二苯并噻吩系列内分布上, 它们的 DBT 少而 DM DBT 丰富, 反映出成油母质沉积环境性质的差别。来源于不同岩性源岩的原油中苯并噻吩系列相对于二苯并噻吩系列的含量不同, 在碳酸盐岩原油中较高。二苯并噻吩系列成熟度指标 MDR 受源岩矿物基质影响, 在煤成油中偏高; 而 MDR₁ 等指标则与沉积环境和有机质类型有关。

关键词 塔里木盆地 原油 芳烃 含硫化化合物 沉积环境

第一作者简介 朱扬明 男 43 岁 副教授 有机地球化学

塔里木盆地现所发现的原油成因多样、组成各异, 在地化特征上, 主要可分为海相原油和陆相原油两大类; 以油源对比认为主要分别来自下古生界寒武-奥陶系和中生界侏罗-三叠系烃源岩。关于这些原油的饱和烃和常规芳烃的地球化学特征, 笔者已作了较为系统详细的研究(朱扬明, 1995, 1996)。它们的含硫化化合物含量和分布与源岩沉积环境、岩性密切相关, 而更赋有特殊的地化意义。本文根据原油色质和气相色谱-原子发射光谱分析资料, 探讨含硫化化合物在区分原油类型、源岩沉积环境和岩性等方面的应用, 并对这类化合物成熟度指标的影响因素进行分析。

1 地质背景和样品

塔里木盆地是一个在古生代地台基础上发展起来的一个中新生代叠合型盆地。现已查明盆地发育有 3 套主要的生油层系: 寒武-奥陶系海相生油层、石炭-二叠系海陆交互相生油层和中、下侏罗-三叠系陆相生油层。寒武-奥陶系生油层主要分布于盆地东部, 其中寒武系和下奥陶统主要为台地相的碳酸盐岩, 而中、上奥陶统主要为盆地相泥质岩。这套生油层被认为是盆地的主力烃源岩。石炭-二叠系生油层主要分布在西南坳陷, 在该坳陷能形成一定规模的油气。侏罗-三叠系生油层主要发育于盆地周边的库车、西南和东南坳陷, 以湖沼相的泥岩和煤层为主, 提供盆地陆相油的油源。

研究的原油样品主要取自位于塔北、塔中隆起和库车及西南坳陷的油田, 包括海相油和陆相油(煤成油、湖相油), 样品具有较高的代表性。这些原油物性相差较大, 既有凝析油又有稠油。含蜡含硫量有较大的变化范围, 但总体上属低硫中蜡原油。

2 实验分析

原油样品用石油醚沉淀去除沥青质后进行硅胶/氧化铝柱层析分离, 分别用石油醚、二氯甲烷和氯仿/乙醇混合溶剂冲脱饱和烃、芳烃和非烃组分。所研究的含硫化化合物由于与常规芳烃化合物极性相近而被分离在芳烃组分中。芳烃组分用旋转真空蒸发器去掉溶剂后进行进一步的地化分析。

色质分析在 Finnigan-Mat TSQ45 型色质仪上进行。气相色谱-原子发射光谱(GC-AED)分析在兰州地质所气体地化国家重点实验室完成。这种分析方法的原理是利用微波感应氦等离子体使样品分子发生原子化并且激发原子, 使之发射具一定特征频率的光电子; 可调节检测器的检测波长检测和记录样品中含某种元素化合物的含量和分布; 含硫化化合物用 181nm 波长检测。所用仪器为 HP5921A 色谱-原子发射光谱分析仪, 配置的色谱仪为 HP5890A。分析条件: 25m $\times$ 0.25mm HP-1 毛细管柱; 色谱柱箱初温 60 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 1min, 以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 4min, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 20min, 载气为氦气。

3 含硫化合物含量与原油类型

分析结果表明塔里木原油成熟度较高,所含的有机硫化物主要为苯并噻吩类系列。它们是含硫化合物在较高演化阶段的产物,具有较高的热稳定性。根据30余个代表性海、陆相原油芳烃的色质分析定量数据,对已定性的160种化合物按系列归一化求出的相对百分含量表明,海、陆相原油之间各芳烃系列含量的最显著差别反映在含硫化合物上。海相原油中二苯并噻吩系列的含量均较高,所分析的样品中它们占芳烃总量的7.7%~42.5%,16个样品平均值为20.6%;其中,塔中地区的TZ1(O)和TZ4(C)原油最高,该系列含量均在30%以上,变化在31.2%~42.5%之间,平均值高达38.8%,比塔北一带的海相油(平均值17.2%)高得多,可能表征局限性海湾或泻湖相环境;而塔北原油则反映台地相环境。陆相原油的二苯并噻吩系列比海相油要低近一个数量级。Y_m7(O)等湖相油和Y535(J)等煤成油的平均值分别只有2.5%和3.2%,反映湖沼淡水氧化沉积环境性质。另外,这两类原油之间的苯并噻吩系列含量也有明显差别。

这些原油的含硫化合物含量与它们的烃源岩类型及其沉积环境性质相一致。分析资料表明,盆地内奥陶系海相地层生油岩样品中含硫化合物较丰富,13个芳烃样品的二苯并噻吩系列含量平均值为18.7%,与海相油相当。而中生界侏罗系和三叠系陆相泥岩中这些化合物很少,其平均值分别只有3.9%和1.3%,和陆相油接近。这进一步说明芳烃组分中的含硫化合物含量能有效地区分塔里木海相油和陆相油,并可以此确认它们的烃源岩。

4 含硫化合物组成和分布及其地球化学意义

4.1 苯并噻吩和二苯并噻吩系列相对丰度与源岩岩性

原油芳烃组分的气相色谱-原子发射光谱分析表明,源于下古生界碳酸盐岩的Y_m2(O)等内幕油中苯并噻吩系列相对含量较高,在谱图上其峰群(BTs)高相当于二苯并噻吩系列的一半(图1, a);而来自湖相泥岩的Y_m7(O)等原油中其含量极低(图1, b)。这和Chakhmakhchev等(1995)的研究结果一致。他们指出苯并噻吩系列在碳酸盐岩原油中高,而

在泥质岩原油中低。一般情况下,这个系列化合物含量与成熟度有关,随演化程度增加而变少(Chakhmakhchev et al, 1995)。但上述两原油样品之间的差异并不是由成熟度造成。苯并噻吩系列高的Y_m2(O)原油芳烃MPI₁(甲基菲指数)为0.80,换算的R_c(相当的镜质体反射率)值为0.88;而含该系列化合物少的Y_m7(O)原油成熟度低于前者,其MPI₁和R_c分别为0.70和0.82,可见其差异性与源岩岩性有关,可能泥质矿物能催化这类化合物发生断裂破坏或进一步环化、芳化成二苯并噻吩系列。以此可区分源岩岩性。

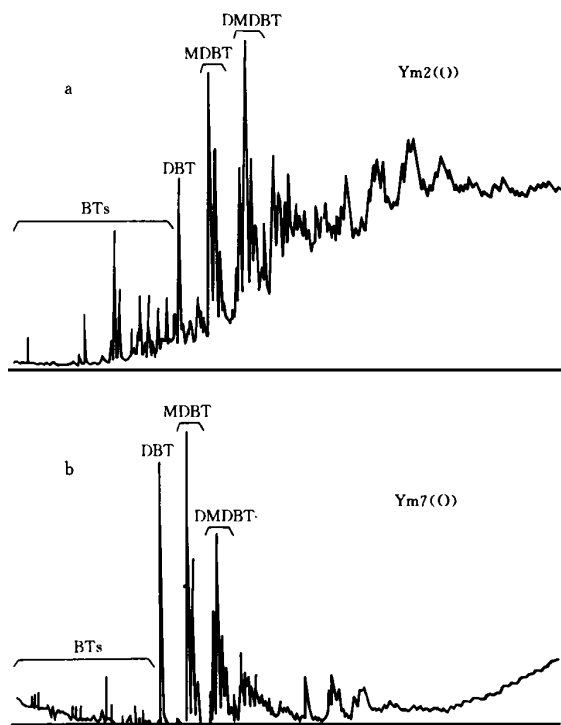


图1 来自不同岩性源岩原油芳烃组分的
色谱-原子发射光谱图

4.2 二苯并噻吩系列内分布与沉积环境

不同类型原油中的二苯并噻吩系列内分布差异性十分明显。在二苯并噻吩(DBT)和甲基、二甲苯二苯并噻吩(MDBT、DMBT)系列相对含量三角图上(图2),海、陆相原油的样点呈显著的分区性。海相原油中DBT含量低,占6%~17%,而其DMBT占优势,为47%~74%。陆相原油的DBT高得多,含量均在17%以上,高者可达75%;其中在牙哈构造带煤成油中比其它陆相油高。陆相油的DMBT相对较低,均低于45%,最低的不到10%。

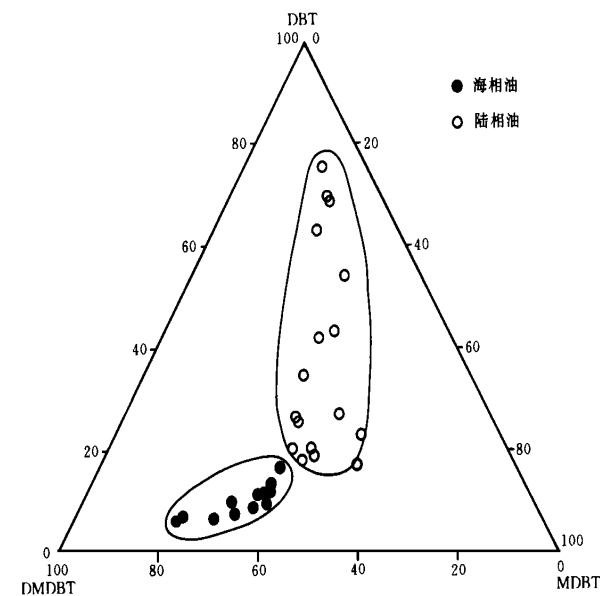


图 2 海、陆相原油的 DBT-MDBT-DMDBT 相对含量三角图

两类原油的 MDBT 含量变化不大,分布在 15%~52% 范围。

上述原油二苯并噻吩系列中的变化可能与源岩的沉积环境有关,Chakhmakhchev 等(1995)指出,来自超咸水环境的原油中未取代的 DBT 很低,而淡水环境中的 DMDBT 要比咸水环境低。经油源对比证实,塔里木海、陆相原油分别来自古生代咸水海相地层和中生界淡水湖沼相生油层。由上面的叙述可知,它们的该系列化合物分布特征与其源岩的沉积环境相吻合。另外,这两类原油分别主要来自海相水生生物和陆源有机质,因而可推测这种分布差异性可能还与有机质类型有关。

4.3 DBT/P 比值与原油类型

二苯并噻吩系列在不同类型原油中的变化还反映在与其它相关芳烃化合物的相对含量上。经系统对比研究发现,二苯并噻吩(DBT)和菲(P)两单化合物相对含量在不同成因原油中呈规律性变化。DBT 和 P 两化合物均为有机质成岩演化的产物,其相对含量主要受沉积环境控制,取决于有机质与还原硫的反应性(Hughes et al, 1995),因而用 DBT/P 比值可表征原油成油母质的沉积环境性质。

图 3 为塔里木代表性原油的 DBT/P 和对应的 Pr/Ph 分布图。图中库车坳陷、塔北隆起和塔西南柯克亚的陆相原油 DBT/P 均呈低值,分布在 0.012~

0.336 范围,其中轮台断隆带牙哈构造的下第三系和白垩系原油相对较高;其它陆相油的此比值均在 0.10 以下。海相油的这项比值比陆相油高得多。塔北一带包括 Ym1、2 井奥陶系原油在内的海相油 DBT/P 除一个样品外均在 0.35 以上,变化在 0.265~0.852 之间。塔中地区海相原油的该比值最高,达 2.40~3.79。

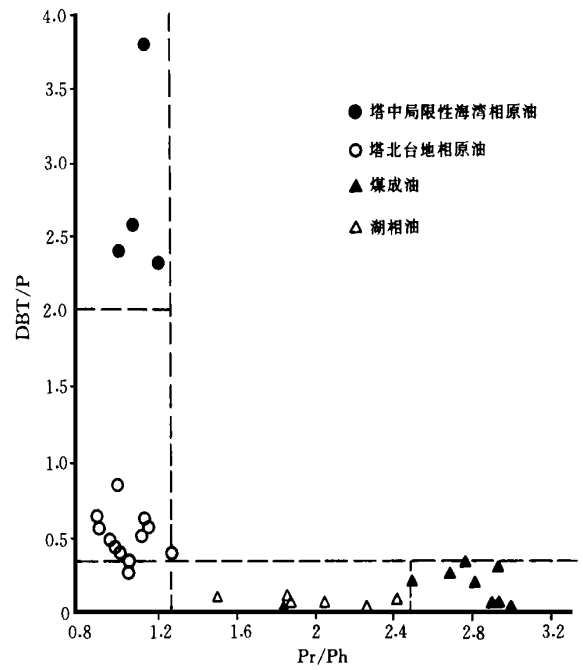


图 3 不同成因原油的 DBT/P 和 Pr/Ph 分区图
图中的峰全为含硫化化合物,用硫的特征发射光源波长(180nm)检测

众所周知,Pr/Ph 能反映沉积环境的氧化还原条件,因而直接影响到含硫有机物的形成,所以与 DBT/P 关系密切。如图 3 所示,陆相原油的 DBT/P 低,相应的 Pr/Ph 高,在 1.5~3.0 之间,表明原油来自沉积于偏氧化环境中的陆源有机质。在该图中,来源于沼泽相的煤成油(如 Sa3(K)、Y535(J)等)以更高的 Pr/Ph 值(> 2.5)区别于湖相油。由于存在一定的混源性,某些煤成油的 Pr/Ph 偏低,落在湖相油范围。另一方面,海相油的 DBT/P 高,其 Pr/Ph 低,大都分布在 1.0 左右,说明沉积环境性质属还原性。其中,塔中地区原油的 DBT/P 异常高,可能表征局限性海湾或泻湖环境;而塔北海相油的 DBT/P 相对较低,可能指示台地相环境或表征奥陶系原油的一个特征(Hughes et al, 1995)。以上叙述表明利用这两项指标可从源岩沉积环境性质上把塔里木原油划分成 2 大类亚类。图 3 可作为一个划分图版使用。

5 二苯并噻吩系列的成熟度指标及其影响因素

Radke 等(1982)和 Schou 等(1988)认为 DBT 在热演化过程中可通过甲基化作用转变成 MDBT, 而且这种甲基化作用在不同碳位上难易程度不同, 从而提出一系列有关的成熟度指标。塔里木原油分析资料表明, 在同类原油中 MDR ($4\text{-MDBT}/1\text{-MDBT}$) 随成熟度增高而变大, 而在不同类型原油中相差很大, 与其它成熟度参数不相一致。在 Y535(J) 和 Sa3(K) 等煤成油中该参数值很高, 变化在 17.07~40.30 之间, 比其它原油(4.44~10.27) 高几倍, 而它们的甾烷 $C_{29}S/(S+R)$ 值为 0.28~0.44, 低于其它原油(0.43~0.70), 可见这不是热演化程度的不同所致, 可能是煤成油芳烃成熟度指标的一个普遍异常现象, 它们的甲基菲指数 MPI_1 也偏高。

MDR 作为成熟度参数的理论依据是, 在二苯并噻吩甲基化过程中 C-4 上容易进行, 而 C-1 上难以发生(Radke et al, 1982)。该参数在煤成油中偏高可能意味着与源岩岩性有关。可能原因是象其它芳烃成熟度指标一样, 其甲基化反应的化学过程在煤中是自由基反应, 而在粘土质岩中则是离子型反应(Alexander et al, 1986)。另外, 还可注意到 Ym1、2 两井奥陶系碳酸盐岩内幕油中该参数要低于演化程度相近的其它海相油。这进一步佐证了岩性对 MDR 的影响。由于存在上述现象, 因而在评价来自不同岩性源岩原油成熟度时要考虑这种影响因素。

另一方面, 来自湖相陆源有机质的湖相油和以水生生物为成油母质的海相油之间 MDR 值相差不很明显的情况看(演化程度相近), 在所研究样品中该参数不象文献报道的那样受有机质类型影响(Radke et al, 1986)。

另外, 与 MPI_1 、 R_c 和甾烷 $C_{29}S/(S+R)$ 等成熟度参数相比, 陆相油(煤成油、湖相油)与海相油之间 MDR_1 ($1\text{-MDBT}/DBT$)、 $MDR_{2,3}$ ($2\text{-MDBT} + 3\text{-MDBT}/DBT$) 等的差异要大得多, 在陆相油中明显偏低。这与这些原油二苯并噻吩系列分布特征有关。前面已指出, 陆相油中未取代的二苯并噻吩化合物比海相油高, 而甲基二苯并噻吩系列则与海相油相当。这几项参数涉及到这两类化合物的相对含量, 因而就出现了上述差异。这说明这些参数受有机质类

型及沉积环境的影响。

6 结论

塔里木盆地陆相原油中二苯并噻吩系列含量($< 3\%$)比海相油($> 20\%$)低得多。在分布上, 陆相油中未取代的二苯并噻吩化合物比海相油高, 而其二甲基取代物比海相油低。在泥质岩原油中苯并噻吩系列相对含量较低。

陆相油总体上 $DBT/P < 0.35$, 其中煤成油以高 Pr/Ph (> 2.5) 与湖相油形成区别; 海相油 DBT/P 值基本上在 0.35 以上, 其中塔北台地相原油不高于 1.0, 而塔中局限性海湾相原油高达 2.40~3.79。

原油的 MDR 受源岩岩性影响, 在煤成油中偏高; 而 MDR_1 等受有机质类型及沉积环境影响。

参 考 文 献

- 1 朱扬明. 塔里木盆地陆相原油的地球化学特征. 石油学报, 1995, 16(专刊): 1~8
- 2 朱扬明. 塔里木原油芳烃的地球化学特征. 地球化学, 1996, 25(1): 10~18
- 3 Chakhmakhchev A and Suzuki N. Saturate biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rock lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia. *Org. Geochem.* 1995, 23(4): 269~299
- 4 Chakhmakhchev A and Suzuki N. Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleum from the Buzuluk depression, Russia. *Org. Geochem.* 1995, 23(7): 617~625
- 5 Hughes W B, Holba A G and Dzou L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(17): 3581~3598
- 6 Radke M, Welte D H and Wilsch H. Geochemical study on a well in the western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 1~10
- 7 Schou L and Myhr M B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Org. Geochem.* 1988, 13(1-3): 61~66
- 8 Alexander R, Strachan M G, Kagi R I et al. Heating rate effects on aromatic maturity indicators. *Org. Geochem.* 1986, 10: 997~1003
- 9 Radke M, Welte D H and Wilsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Org. Geochem.* 1986, 10: 51~63

(收稿日期: 1997 年 7 月 5 日)

GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE OF ORGANIC SULFUR COMPOUNDS IN THE TARIM OILS

Zhu Yangming

(*Jiangnan Petroleum Institute, Jingzhou 434102*)

Fu Jiamo Sheng Guoying

(*Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640*)

Abstract

Aromatic fraction in more than 30 representative oils from the Tarim Basin are analyzed using GC/MS and gas-chromatography with atomic emission detector (GC/AED). The analytical data shows that various kinds of oils are significantly different in concentration and distribution of organic sulfur compounds. Compared with the terrestrial oils, the marine oils are characterized by high amount of dibenzothiophenes (> 20%) and high dibenzothiophene/phenanthrene ratio (> 0.35). By their higher values of these two parameters, Tazhong restricted bay (lagoon) oils can be distinguished from Tabei marine platform oils. These marine oils are poor in dibenzothiophene (DBT) compared to dimethylated homologs (DBDBT), reflecting the difference in original organic matter and depositional environment. It is noted that the abundance benzothiophenes (BTs) relative to dibenzothiophenes (DBTs) varies in oils from different source rock lithologies, with oils derived from carbonate having higher value. MDR, a maturity indicator based on dibenzothiophenes in oils, is affected by mineral matrices, with coal-derived oil having anomalous high value, and MDR₁ and MDR_{2,3} are related to depositional environment and organic matter type.

(上接 260 页)

A NEW TECHNIQUE OF RESERVIOR GEOCHEMISTRY AND ITS APPLICATION TO DEVELOPMENT OF XIDALIYA OILFIELD

Wei Fujun

(*China National Star Petroleum Corporation, Beijing 100083*)

Zhang Yunxia

(*Institute of Petroleum, CN SPC, Beijing 100083*)

Abstract

Many factors, such as depositional environment, maturation of organic matters, hydrocarbon migration and secondary alteration, may cause difference of petroleum fingerprint, i. e. the vertical and lateral difference in reservoir. However, diffusion and density overturn can adjust the difference and reach a new dynamic balance. But close fault and rocks with low permeability will destroy the balance. Therefore, some geochemical information can be used to describe reservoir, such as correlation of small beds, division of faults and flow units, water/oil contact, paleowater flow. It will provide useful information for development of Xidaliya Oilfield.