

Characteristics of Carbon Isotope Composition of Light Hydrocarbon Monomer Hydrocarbon of Crude Oils in Different Sedimentary Environments

Hongbo Li^{1,2}, Min Zhang^{1,2}

¹Key Laboratory of Exploration Technologies for Oil and Gas Resources (Yangtze University), Ministry of Education, Wuhan Hubei

²School of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan Hubei

Email: lihbyu@126.com

Received: Mar. 22nd, 2016; accepted: May 29th, 2016; published: Sep. 15th, 2016

Copyright © 2016 by authors, Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Large amounts of crude oil from different sedimentary environments in Tarim and Tuha Basin were analyzed by GC-IRMS. The composition of light hydrocarbon and monomer hydrocarbon isotope was obtained, by which its chemical characteristics were analyzed. Study indicates that the carbon isotopic compositions of branched alkanes and cyclohexane and methyl cyclohexane show significant difference in marine oil, lacustrine oil and coal oil. Because of particularity of organic matter in Tuha Basin, the $\delta^{13}\text{C}$ of branched alkanes and cyclohexane compounds in coal-formed oils from Tuha Basin was less than that in lacustrine oil and coal-formed oil from Tarim Basin. Compound-specific carbon isotope composition of mCYC₆ was established to distinguish between marine oil and continental oil. $\delta^{13}\text{C}_{\text{mCYC}_6}$ is greater than -25‰ in continental oil and less than -25‰ in marine oil. In Tarim Basin, the $\delta^{13}\text{C}$ value of mCYC₆ in terrigenous crude oils that is higher than -20‰ can be taken as the marker for identifying coal derived oil, while the $\delta^{13}\text{C}$ value of mCYC₆ between -22‰ - -20‰ can be used as the marker for identifying lacustrine oil.

Keywords

Geochemistry, Crude Oil, Light Hydrocarbon, Carbon Isotope

不同沉积环境原油轻烃单体烃碳同位素组成特征

李洪波^{1,2}, 张敏^{1,2}

¹油气资源与勘探技术教育部重点实验室(长江大学), 湖北 武汉

²长江大学资源与环境学院, 湖北 武汉

作者简介: 李洪波(1981-), 男, 博士, 副教授, 主要从事油气地球化学的教学与研究工作。

Email: lihbyu@126.com

收稿日期: 2016年3月22日; 录用日期: 2016年5月29日; 发布日期: 2016年9月15日

摘要

对塔里木盆地与吐哈盆地不同沉积环境原油进行了全烃色谱-同位素质谱检测分析, 获得了轻烃单体烃碳同位素组成, 据此剖析了其地球化学特征。研究表明, 支链烷烃与环己烷和甲基环己烷的碳同位素在海相油、湖相油与煤成油中呈现显著差异性。由于不同盆地有机质特征不同, 吐哈盆地煤成油在上述化合物中的碳同位素值($\delta^{13}\text{C}$)小于塔里木盆地的湖相油与煤成油。以mCYC₆的 $\delta^{13}\text{C}$ 值作为海、陆相原油的典型区分标志, 大于-25‰为陆相油, 小于-25‰为海相油。针对塔里木盆地而言, 陆相原油中mCYC₆的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于-20‰可作为煤成油的鉴别标志, 位于-22‰~-20‰之间可作为湖相油鉴别标志。

关键词

地球化学, 原油, 轻烃, 碳同位素

1. 引言

轻烃作为原油较为重要的组成部分, 尤其是在凝析油与轻质油中, 常常可以提供比常规生物标志物更为精准的地质与地球化学信息。轻烃化合物组分含量虽已较好地应用于国内塔里木与柴达木等盆地[1][2], 但仍存在受采样与试验前处理等因素的影响而导致组分含量出现误差。20世纪90年代初兴起的轻烃单体烃碳同位素在线分析可以较好地获得单体烃碳同位素[3]。利用单体烃碳同位素组成挖掘原油的地质地球化学信息可以较好地克服化合物组分含量不稳定的缺点[4][5]。随着色谱柱分离效果越来越好, 轻烃化合物碳同位素组成的测试也越来越准确。目前, 对不同盆地不同沉积环境原油轻烃单体烃碳同位素组成的相关研究文献还较为鲜见。

笔者主要以不同沉积环境烃源岩所生原油为对象, 观察其轻烃单体烃碳同位素的组成差异。从不同结构的多个典型轻烃化合物碳同位素组成着手, 剖析其在海相油、湖相油与煤成油之间的差异, 寻找能作为不同成因原油区分标志的单体化合物碳同位素, 以期能为轻烃单体烃碳同位素判识原油成因提供借鉴与参考。

2. 地质背景与样品情况

笔者主要采集了塔里木盆地与吐哈盆地的原油样品。塔里木盆地为我国西北部典型的复杂叠合盆地,

蕴含大量油气资源,且油气成因类型多样[6]。吐哈盆地是我国西部一个中型的陆相富煤盆地,是我国“煤成油”理论的发源地[7]。研究中主要采集了塔里木盆地塔中与塔北地区的海相原油样品 14 个,塔北隆起上的湖相油样品 5 个、煤成油样品 2 个以及吐哈盆地红台构造带、鄯勒构造带、胜北构造带与温吉桑构造带中的典型煤成油样品 4 个。样品分布特征与地质信息详见表 1。

Table 1. Compound-specific carbon isotope compositions of light hydrocarbons in crude oils from different sedimentary environments

表 1. 不同沉积盆地原油轻烃特征化合物碳同位素组成

地区	井号	深度 /m	层位	单体化合物 $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$							
				nC ₇	nC ₈	2mC ₅	3mC ₅	CYC ₆	3mC ₆	mCYC ₆	Tol
塔中地区	TZ16	3812~3819	C	-30.98	-31.82	-29.16	-28.57	-28.36	-29.13	-29.04	
	TZ161	3805~3821	C	-29.97	-31.08	-28.52	-27.64	-28.46	-28.32	-29.22	-28.56
塔北地区	YW2	6453~6499.5	O ₂	-34.06	-33.84	-31.24	-30.21	-31.41	-30.53	-31.69	-32.12
	S4	5358.5~5380	J ₁	-30.76	-32.85	-27.53	-29.86	-29.74	-29.92	-29.83	-29.36
	S15	5350~5379	T ₃ hl	-30.72	-32.77	-29.28	-26.68	-28.54	-29.28	-29.51	-29.78
	YK5H	5428~5959	K ₁ kp	-28.91	-31.02	-28.18	-28.01	-28.87	-28.30	-28.88	-28.45
	YK6H	5491.06~5982	T ₃ hl	-29.27	-31.29	-28.87	-28.32	-28.80	-28.55	-29.00	-28.33
	YK7	5367~5388	☉	-31.83	-32.74	-31.75	-30.37	-30.83	-30.48	-30.05	-30.97
	YK9X	5375~5390	K ₁ kp	-29.10	-31.88	-26.21	-25.23	-27.82	-28.22	-28.58	-28.61
	YK10	5290.5~5340	K ₁ kp	-29.46	-31.55	-27.68	-28.37	-28.89	-28.77	-29.17	-28.51
	YK11	5426~5431	Z ₂	-31.19	-32.81	-30.21	-29.68	-30.28	-30.06	-29.94	-30.12
	YK12	5361.2~5376	O ₁	-31.15	-32.96	-30.32	-29.76	-29.94	-30.16	-29.80	-30.11
	YK13	5412.5~5417	☉	-28.51	-30.42	-28.22	-28.34	-29.17	-28.53	-27.88	-25.73
	S8	5324~5328	K ₁ y	-28.62	-31.17	-29.52	-27.54	-28.75	-28.08	-28.73	-25.37
	塔北隆起北缘	DLK1	5143~5151	K ₁ bs	-24.60	-25.91	-23.27	-22.64	-21.95	-23.68	-20.51
DLK5		4995.5~5003	E _{3s}	-23.41	-25.83	-22.58	-22.38	-21.24	-23.34	-20.82	-21.29
YH102		5425~5429	E	-23.25	-25.63		-21.15	-22.25	-23.18	-21.49	-23.93
S3-1		5026~5042	K ₁ b	-21.83	-25.42	-22.33	-22.80	-22.04	-23.30	-21.32	-23.52
QL1		5775~5777	K	-24.51	-28.13	-30.19	-29.30	-23.58	-23.09	-20.70	-21.38
S49		4878~4881	E _{3s}	-21.71	-23.73	-18.77	-19.44	-19.44	-21.85	-18.87	-20.98
YL2		5039.5~5041	K ₁ bs	-19.66	-21.97	-21.04	-20.20	-20.52	-20.91	-19.09	-21.59
吐哈盆地	疙 2	911~917	J _{2s}	-22.88	-22.69	-23.80	-23.22	-23.46	-23.33	-21.24	-23.65
	勒 1	2677~2687	J _{2x}	-24.69	-24.92	-25.60	-25.17	-24.79	-25.60	-23.94	-25.37
	连 1	3372~3379	J _{2s}	-24.59	-24.78	-30.30	-27.55	-25.24	-25.69	-23.52	-25.10
	丘东 3	3382~3434	J _{2x}	-23.98	-24.00	-24.67	-24.59	-25.30	-25.06	-23.05	-25.01

注 1: E_{3s} 为苏维依组, K₁bs 为巴什基奇克组, K₁b 为巴西盖组, K₁kp 为卡普沙良群, K₁y 为亚格列木组, T₃hl 为哈拉哈塘组, J_{2s} 为三间房组, J_{2x} 为西山窑组。注 2: nC₇ 为正庚烷, nC₈ 为正辛烷, 2mC₅ 为 2-甲基戊烷, 3mC₅ 为 3-甲基戊烷, 3mC₆ 为 3-甲基己烷, CYC₆ 为环己烷, mCYC₆ 为甲基环己烷, Tol 为甲苯。

3. 试验方法与条件

原油轻烃单体烃碳同位素分析采用全油进样方式进行, 分析仪器为 Agilent 6890N 色谱与 Finnngen-MAT252 质谱仪。色谱柱为 HP-PONA, $50\text{ m} \times 0.20\text{ mm} \times 0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。升温程序为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 20 min , 以 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 5 min , 然后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min 。氧化炉接口温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 炉温 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 汽化室温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 。分析精度控制在 0.2 ‰ 以内, 溶解分离样品的试剂为 CCl_4 , 置于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下燃烧, 然后在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下还原后, 用 $-289\text{ }^\circ\text{C}$ 的液氮冷却; $\delta^{13}\text{C}$ 值输出标准为 PDB (碳同位素国际标准), 检测稳定碳同位素组成误差范围为 $\pm 0.1\text{ ‰}$ 。

4. 结果与讨论

4.1. 典型轻烃化合物碳同位素组成

不同结构轻烃化合物在不同原油之间的差异性显著不同。Whiticar 和 Snowdon [8] 对加拿大盆地泥盆系-白垩系的原油进行系统分析认为, 支链烷烃呈现较好的原油成因区分能力。同时, 笔者在塔里木盆地原油轻烃研究中同样发现, 支链烷烃、环己烷较环戊烷而言具有更好的成因判别能力。在以上认识基础上, 结合化合物的分离效果与丰度, 尽量考虑碳同位素测试较为准确的化合物, 从塔里木盆地与吐哈盆地原油轻烃化合物中选取了 8 个较为典型的化合物进行差异性分析。

图 1 中展示了上述 8 个典型化合物碳同位素组成。对于 nC_7 与 nC_8 可以看出, 在塔中与塔北地区的海相原油中呈现明显的贫 $\delta^{13}\text{C}$ 的特征, 同位素值明显偏负, 与塔北隆起北缘的湖相油和吐哈盆地煤成油呈现明显的差异。碳同位素值之间的最小差异达到 4 ‰ 以上, 可见该差异性并非成熟度等其他因素导致, 而是反映了沉积环境控制下的原油特征。在陆相原油样品之间进一步观察可发现, 除塔北隆起北缘煤成油样品碳同位素最高外, 其他湖相油与吐哈盆地煤成油差别不明显。

针对塔里木盆地原油的研究来看, 支链烷烃碳同位素具有较高的原油成因区分能力。在图 1 中选取了 2mC_5 、 3mC_5 与 3mC_6 共 3 个支链烷烃化合物可以看出, 其碳同位素基本呈现 4 阶分布。碳同位素值最高的为塔北隆起北缘的 YL2 井与 S49 井中的煤成油; 其次为塔北隆起北缘的湖相油与吐哈盆地 2 井中的煤成油; 再次为吐哈盆地的煤成油; 最低的是塔中与塔北地区的海相原油。以上特征中最为典型的是海相原油与陆相原油在碳同位素上呈现的明显差异。

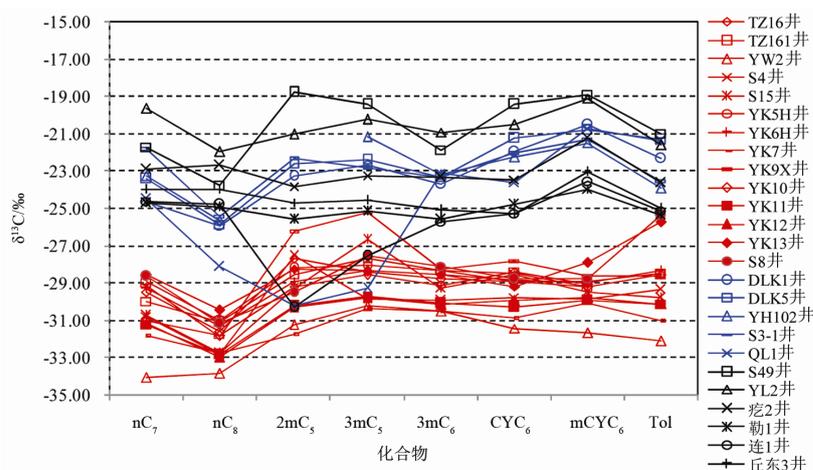


Figure 1. Variation of carbon isotopic compositions of typical compounds of light hydrocarbons in crude oils from different sedimentary environments

图 1. 不同沉积环境原油轻烃典型化合物碳同位素组成变化

而对于环己烷化合物,不同成因原油的 CYC_6 与 $mCYC_6$ 碳同位素分布差异明显,同样呈现 4 阶分布,分布特征与支链烷烃类似。 Tol 在不同原油之间的差异性弱于环己烷系列。

就以上不同结构化合物来看,支链烷烃与环己烷化合物对不同沉积环境原油区分效果最为明显。较为意外的是,吐哈盆地煤成油碳同位素值低于塔北湖相油。张文正等[9]曾对黄骅坳陷扣 16 井泥岩样品进行了生烃模拟,表明随着成熟度升高,正异构碳同位素分馏明显,而环烷烃与芳烃相对较弱。图 1 中显示出的支链烷烃与环己烷化合物系统性差异,由此来看,不应为成熟度影响,主要应为不同沉积盆地有机质输入的差异性。

4.2. 甲基环己烷碳同位素组成区分不同成因原油

由于甲基环己烷具有明显的生源意义,胡惕麟等[10]提出了利用甲基环己烷指数 I_{mCYC_6} 为标志来区分不同成因原油。张敏等[11]对塔里木盆地原油的统计结果也表明,一般海相油 I_{mCYC_6} 为 15%~35%,湖相油为 35%~65%,煤成油大于 65%。由此可见, $mCYC_6$ 的含量具有明显的原油成因意义。也有研究表明, $mCYC_6$ 的碳同位素可作为划分煤型气与油型气的参数之一[12]。在烃源岩热解生油的过程中,湖相泥岩所生成 $mCYC_6$ 中碳同位素明显低于煤系与炭质泥岩所生成的,其差值可达 3‰以上[9]。另外,张文正等[9]进行的单井模拟试验也表明, $mCYC_6$ 中的 $\delta^{13}C$ 受成熟度影响较小,完全可以作为油气成因的良好判别标志。

基于以上认识,笔者特选择支链烷烃中的 $3mC_6$ 与 $mCYC_6$ 绘制了 $\delta^{13}C$ 关系图(图 2)。图中两者的 $\delta^{13}C$ 值显示出良好的相关性,说明均主要受沉积环境控制。利用 $3mC_6$ 与 $mCYC_6$ 中 $\delta^{13}C$ 为 -25‰ 为标准,可以较好地划分海相油与陆相油。上述结论与胡国艺等[12]将 $mCYC_6$ 中 $\delta^{13}C$ 为 -24‰ 作为划分油型气与煤型气的标准较为一致。

图 2 中显示塔里木盆地塔北隆起北缘的煤成油具有最高的 $mCYC_6$ 碳同位素值,其 $\delta^{13}C$ 值高于 -20‰ ,塔北隆起北缘湖相油基本位于 -22‰ ~ -20‰ 之间,塔中与塔北海相油低于 -28‰ 。吐哈盆地煤成油 $mCYC_6$ 中相对较低的 $\delta^{13}C$ 值表明,不同盆地之间陆相原油受到特定生烃母质的影响,可能存在一定差异性。因此,在不同盆地之间进行了陆相原油成因判识时,利用 $mCYC_6$ 中的 $\delta^{13}C$ 需要谨慎。

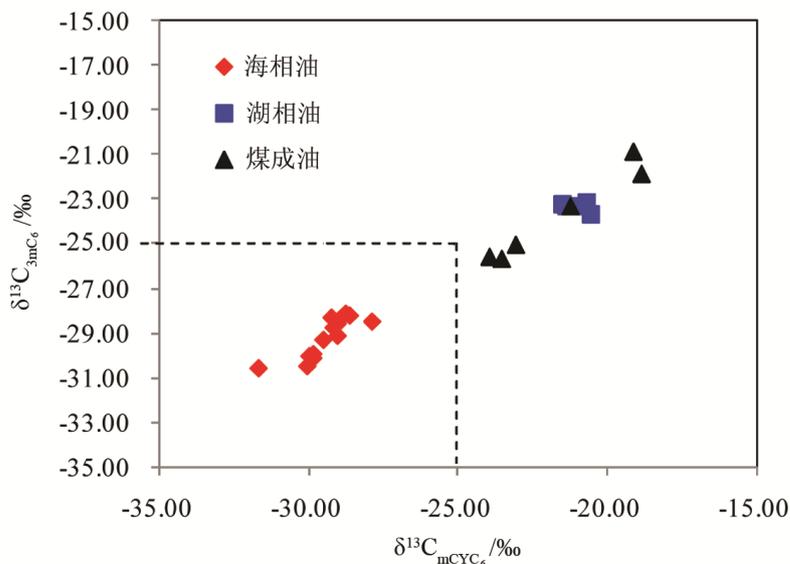


Figure 2. The relationship of $\delta^{13}C$ in $3mC_6$ and $mCYC_6$ in crude oils from different sedimentary environments
图 2. 不同沉积环境原油 $3mC_6$ 与 $mCYC_6$ 中 $\delta^{13}C$ 值关系图

5. 结论

1) 利用典型的支链烷烃与环己烷化合物碳同位素可以较好地地区分不同沉积环境原油。对于塔里木盆地, 煤成油、湖相油与海相油支链烷烃与环己烷化合物碳同位素值依次降低, 显示出较为清晰的差异性分布。对于吐哈盆地煤成油, 支链烷烃与环己烷化合物碳同位素值低于塔里木盆地湖相油, 说明不同盆地之间上述碳同位素组成难以成为进一步区分陆相原油的标志。

2) 甲基环己烷碳同位素值可作为不同沉积环境原油的良好区分参数, 将 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -25‰ 作为海、陆相原油的判别标准值。针对塔里木盆地而言, 陆相原油中 mCYC_6 的 $\delta^{13}\text{C}$ 大于 -20‰ 可作为煤成油的鉴别标志, 位于 -22‰ ~ -20‰ 之间可作为湖相油鉴别标志。

基金项目

湖北省自然科学基金项目(2015CFC856); 高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题(20124220120001); 油气资源与勘探技术教育部重点实验室开放基金项目(K2015-19)。

参考文献 (References)

- [1] 张敏, 张俊, 张春明. 塔里木盆地原油轻烃地球化学特征[J]. 地球化学, 1999, 28(2): 191-196.
- [2] 朱扬明, 苏爱国, 梁狄刚, 等. 柴达木盆地北缘南八仙油气藏的蒸发分馏作用[J]. 石油学报, 2003, 24(4): 31-35.
- [3] 张文正, 裴戈, 关德师, 等. 中国几个盆地原油轻烃单体和正构烷烃系列分子碳同位素研究[J]. 地质论评, 1993, 39(1): 79-87.
- [4] Harris, S.A., Whiticar, M.J. and Fowler, M.G. (2003) Classification of Duvernay Sourced Oils from Central and Southern Alberta Using Compound Specific Isotope Correlation (CSIC). *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **51**, 99-125. <http://dx.doi.org/10.2113/51.2.99>
- [5] 段毅, 赵阳, 姚涇利, 等. 轻烃地球化学研究进展及发展趋势[J]. 天然气地球科学, 2014, 25(12): 1875-1887.
- [6] 张水昌, 梁狄刚, 张宝民, 等. 塔里木盆地海相油气的生成[M]. 北京: 石油工业出版社, 2004.
- [7] 程克明. 吐哈盆地油气生成[M]. 北京: 石油工业出版社, 1994.
- [8] Whiticar, M.J. and Snowdon, L.R. (1999) Geochemical Characterization of Selected Western Canada Oils by C5-C8 Compound Specific Isotope Correlation (CSIC). *Organic Geochemistry*, **30**, 1127-1161. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00093-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00093-5)
- [9] 张文正, 裴戈, 关德师, 等. 烃源岩热解油的轻烃单体烃和正构烷烃分子碳同位素特征[J]. 石油学报, 1993, 14(1): 42-50.
- [10] 胡惕麟, 戈葆雄, 张义纲, 等. 源岩吸附烃和天然气轻烃指纹参数的开发和应用[J]. 石油实验地质, 1990, 12(4): 375-393.
- [11] 张敏, 林壬子, 梅博文. 油藏地球化学——塔里木盆地库车含油气系统研究[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997.
- [12] 胡国艺, 李剑, 李谨, 等. 判别天然气成因的轻烃指标探讨[J]. 中国科学(地球科学), 2007, 37(SII): 111-117.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：jogt@hanspub.org