

塔里木盆地麦盖提斜坡罗斯2井奥陶系油气藏的 TSR作用:来自分子标志物的证据

马安来^{1,2},金之钧¹,朱翠山³,顾忆⁴,李慧莉¹,路清华⁴

(1. 中国石化石油勘探开发研究院,北京,100083; 2. 有机地球化学国家重点实验室,广东 广州,510640; 3. 长江大学资源学院,湖北 武汉,430100; 4. 中国石化石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所,江苏 无锡,214126)

摘要:采用内标物色谱质谱方法,对罗斯2井原油中金刚烷系列、二苯并噻吩系列和硫代金刚烷系列进行了定量分析。罗斯2井原油中金刚烷系列化合物含量、4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷含量分别为10 818,331 $\mu\text{g/g}$,表明原油经历了较强的裂解作用,裂解比例达到90%左右。金刚烷指标表明原油成熟度在1.6%以上。罗斯2井原油可以检测到完整的硫代单金刚烷、硫代双金刚烷和硫代三金刚烷系列,硫代金刚烷、硫代单金刚烷、硫代双金刚烷和硫代三金刚烷含量分别为192,160,26和6 $\mu\text{g/g}$ 。高含量的硫代金刚烷表明罗斯2井原油的TSR强度大于绝大多数塔中地区下奥陶统鹰山组原油。TSR作用导致罗斯2井原油具有较高含量的二苯并噻吩,含量为8 201 $\mu\text{g/g}$,使得原油二苯并噻吩/菲比值(DBT/P)增加,导致 $\text{C}_0\text{-}/\text{C}_1\text{-DBTs}$ 和 $\text{C}_1\text{-}/\text{C}_2\text{-DBTs}$ 比值增加。

关键词:硫代金刚烷;金刚烷;二苯并噻吩;硫酸盐热化学还原反应(TSR);罗斯2井;塔里木盆地

中图分类号:TE135

文献标识码:A

Effect of TSR on the crude oil in Ordovician reservoirs of Well Luosi-2 from Maigaiti Slope, Tarim Basin: Evidences from molecular markers

Ma Anlai^{1,2}, Jin Zhijun¹, Zhu Cuishan³, Gu Yi⁴, Li Huili¹, Lu Qinghua⁴

(1. Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing, 100083; 2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou, Guangdong 510640, China; 3. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, China; 4. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology Petroleum Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Wuxi, Jiangsu 214126, China)

Abstract: The study made a quantitative analysis of diamondoid, dibenzothiophenes and thiadamantane series in the crude oil from Well Luosi-2 via the GC-MS method with internal standards. The concentrations of diamondoid and 4-+3-methyldiamantane (4-+3-MD) are 10818 and 331 g/g in the study area, suggesting that the crude oil suffered serious cracking and the proportion of cracking oil is up to about 90%. The diamondoid indexes show that the maturity of crude oil from Well Luosi-2 is above 1.6% R_c . Complete thiaadamantane, thiadamantane, thiatriamantane series were detected from the Well Luosi-2 crude oil, with the contents of thiadamantane, thiaadamantane, thiatriamantane, thiatriamantane being 192, 160, 26 and 6 $\mu\text{g/g}$ respectively. The high concentration of thiadamantane is a sign that the degree of thermochemical sulfate reduction (TSR) of oil from Well Luosi-2 is higher than that of most crude oil from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong uplift. TSR results in the higher DBTs, about 8 201 $\mu\text{g/g}$, in the oil from Well Luosi-2, and in turn the higher ratios of DBT/P, $\text{C}_0\text{-}/\text{C}_1\text{-DBT}$ and $\text{C}_1\text{-}/\text{C}_2\text{-DBT}$.

Key words: thiadamantane, diamondoid, dibenzothiophene, thermochemical sulfate reduction (TSR), Well Luosi-2, Tarim Basin

热化学硫酸盐还原反应(thermochemical sulfate reduction, TSR)是在较高温度的储层中(80~200 $^{\circ}\text{C}$),

在含石膏和膏泥质地层中,石油烃类与无机硫酸盐反应生成 CO_2 , H_2S 和固体沥青的过程^[1-2]。在极端的

收稿日期:2017-09-14;修订日期:2018-05-02。

第一作者简介:马安来(1969—),男,副教授,博士,油气地球化学与成藏机理。E-mail:maal.syky@sinopec.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(41772153);有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(SKLOG-201702);国家科技重大专项(2017ZX05005-002);中石化科技部项目(P16090, P17049-1)。

条件下,石油可被完全氧化成 CO_2 和 H_2S 。由于 TSR 作用产生的酸性气体具有毒性及腐蚀性,降低油藏的质量和值,导致生产过程、运输过程及处理过程中成本增加。因此钻前预测 TSR 强度对于石油勘探和开发过程至为重要。

在研究油气藏的 TSR 时,常常从储层岩石学、气体组成和同位素方面来考虑。在 TSR 过程中,通常发生硫同位素动力学分馏。随着 TSR 作用的增强,原油、 H_2S 和元素硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 与硫酸盐矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 接近^[3]。TSR 蚀变原油在某些地球化学特征方面与热裂解原油相似,两者均可导致原油密度降低、原油碳同位素变重,最终凝析油以稳定的金刚烷为主,差异在于 TSR 蚀变严重的凝析油中往往还具有较高含量的硫代金刚烷^[4],此外 TSR 造成的硫同位素分馏在有机硫化物上有所体现,如苯并噻吩(BTs)和二苯并噻吩(DBTs)单体化合物 $\delta^{34}\text{S}$ 分布^[5-6]以及硫代金刚烷单体化合物 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素分布^[7-8],因而有机硫化物单体 $\delta^{34}\text{S}$ 也可以用来评价油气藏的 TSR 程度。

2016 年中国石油在麦盖提斜坡部署的罗斯 2 井在奥陶系底部蓬莱坝组获得成功,日产原油 3.02 t,天然气 $21.4 \times 10^4 \text{ m}^3$,生产气油比为 $28\,413 \text{ m}^3/\text{m}^3$ 。原油富集重碳同位素, $\delta^{13}\text{C}$ 为 -29.7‰ ,天然气以烷烃气为主,甲烷含量为 70.88%,乙烷以上的烷烃气含量为 0.83%,天然气干燥系数为 0.988;非烃气以 CO_2 为主,含量为 19.32%,其次为 N_2 ,含量为 5.81%, H_2S 含量较高,为 3.16%。朱心健等分析了罗斯 2 井油气藏的地球化学特征,根据原油中二苯并噻吩含量占芳烃总量的 55.4%以及天然气中 H_2S 含量达到 3.16%,认为罗斯 2 井油气藏中发生了 TSR 作用^[9]。

1 样品与分析条件

1.1 原油样品

原油样品取自罗斯 2 井奥陶系蓬莱坝组 5 741.00 ~ 5 830.00 m 深度,原油密度为 $0.8\,229 \text{ g/cm}^3$ ($20\text{ }^\circ\text{C}$), $50\text{ }^\circ\text{C}$ 运动粘度为 $1.054 \text{ mm}^2/\text{s}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 动力粘度为 $0.8\,441 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,原油蜡含量为 1.3%,胶质 + 沥青质含量为 0.2%。同时收集了塔中隆起下奥陶统鹰山组原油。

1.2 实验分析条件

采用传统原油族组分柱分离方法分离原油中的饱和烃和芳烃组分,分离后的饱和烃加入 5α -雄甾烷, D_{16} -单金刚烷用于生物标志物和金刚烷的定量内标,分离后的芳烃加入 D_{10} -蒽用于芳烃化合物的定量内

标。采用银盐离子柱色层分离原油中的含硫非烃,含硫非烃加入 D_{16} -单金刚烷用于硫代金刚烷的定量内标。

饱和烃、芳烃、含硫非烃色谱-质谱分析是在 HP 6890/5973 GC-MS 仪器上进行。饱和烃和含硫非烃色质分析色谱柱为 HP-5MS 色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$),芳烃 GC-MS 使用 HP-5MS 色谱柱 ($60 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$)。

饱和烃 GC-MS 升温程序: $50\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 min,以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,然后以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $315\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 16.83 min;芳烃 GC-MS 色谱柱升温程序: $50\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 min,以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $310\text{ }^\circ\text{C}$,保持 21.5 min;含硫非烃 GC-MS 升温程序: $50\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 1 min,以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $310\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 14.33 min。各化合物的绝对含量是通过与标样的面积比计算得出。

2 结果与讨论

2.1 罗斯 2 井原油金刚烷分布

罗斯 2 井凝析油由于具有较高的成熟度,在 m/z 191, m/z 217 质量色谱图中,藿烷和甾烷类生物标志物均已裂解消失,因而难于获得关于该原油地球化学信息。

金刚烷类化合物由于其类似金刚石独特的笼形结构,因而具有较强的稳定性,广泛应用于成熟度^[10-11]、原油裂解^[12]和 TSR 评价中^[13]。图 1 为本次分析鉴定的罗斯 2 井原油中金刚烷化合物的质量色谱图,包括单金刚烷系列(图 1a)和双金刚烷系列(图 1b)共计 27 个化合物,表 1 为金刚烷的鉴定表。

罗斯 2 井原油中 27 个金刚烷化合物含量为 $10\,818 \text{ }\mu\text{g/g}$,其中 18 个单金刚烷化合物含量为 $9\,713 \text{ }\mu\text{g/g}$,9 个双金刚烷系列化合物含量为 $1\,167 \text{ }\mu\text{g/g}$,罗斯 2 井原油金刚烷化合物含量高于 11 个塔中地区鹰山组原油,11 个塔中地区鹰山组原油中金刚烷化合物含量的分布范围为 $1\,205 \sim 10\,366 \text{ }\mu\text{g/g}$,平均值为 $6\,476 \text{ }\mu\text{g/g}$ (表 2)。罗斯 2 井原油金刚烷化合物含量小于强烈 TSR 作用的中深 1C 井(ZS1C)原油的金刚烷化合物含量,ZS1C 井原油中 27 个金刚烷化合物含量 $46\,983 \text{ }\mu\text{g/g}$ ^[14](文中为 $58\,526 \text{ }\mu\text{g/g}$,包含 42 个金刚烷化合物及不可辨识化合物 UCM)。在双金刚烷系列化合物中,罗斯 2 井原油中 4-甲基双金刚烷 + 3-甲基双金刚烷含量为 $331 \text{ }\mu\text{g/g}$,甲基双金刚烷含量高于 11 个塔中地区下奥陶统鹰山组原油,11 个下奥陶统鹰山组原油中 4-甲基双金刚烷 + 3-甲基双金刚烷含量分布范围为 $40 \sim 239 \text{ }\mu\text{g/g}$,平均值为 $125 \text{ }\mu\text{g/g}$ 。但

是明显低于 ZS1C 井原油 4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷含量,ZS1C 井原油中 4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷含量为 6 851 $\mu\text{g/g}$ ^[14]。总体而言,罗斯 2 井原油和塔中下奥陶统原油中单金刚烷含量与总金刚烷含量(图 2a)、双金刚烷含量和总金刚烷含量(图 2b)、4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷含量与总金刚烷含量(图 2c)、4-甲基双金刚烷+3-甲基双金刚烷含量与双金刚烷含量之间(图 2d)存在较好的相关关系,表明基本可以利用 4-甲基双金刚烷+3-甲

基双金刚烷含量表征原油中的总金刚烷含量。

Dahl 等^[12]提出利用原油中金刚烷含量和原油 $\text{C}_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20R 甾烷含量判别原油裂解程度的方法,从甲基双金刚烷含量来看,罗斯 2 井原油裂解强度高于塔中地区下奥陶统鹰山组原油,低于 ZS1C 井寒武系原油。按照 Dahl 的方法,基于对甲基金刚烷响应因子^[15]及塔河油田原油双金刚烷基线为 15 $\mu\text{g/g}$ 的认识^[16],在不考虑 TSR 作用的情况下,罗斯 2 井原油裂解的比例接近 90%(图 3)。

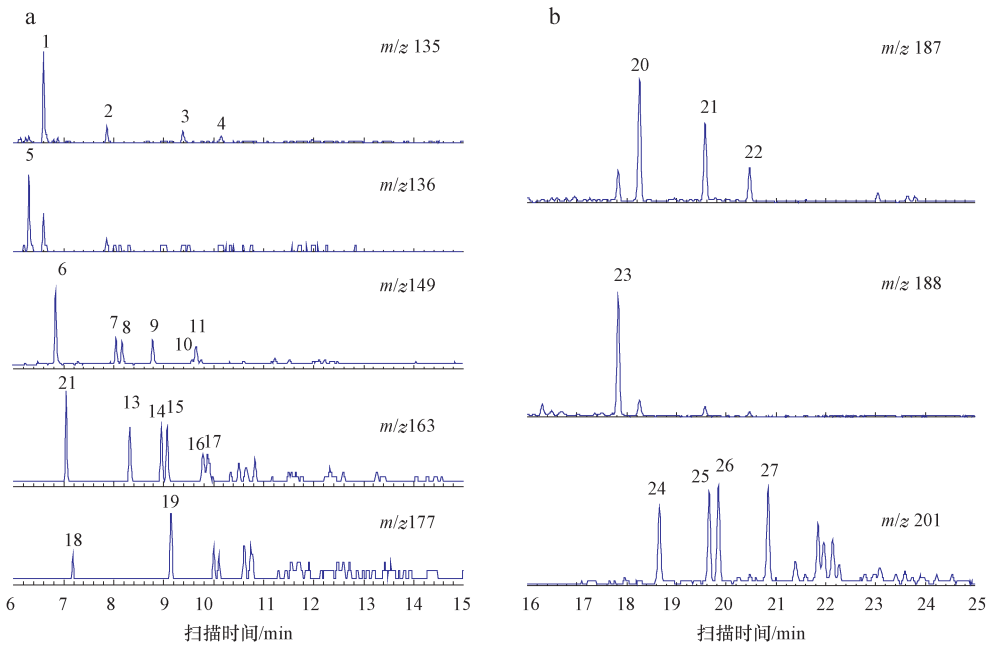


图 1 塔里木盆地罗斯 2 井原油中金刚烷系列化合物质量色谱
Fig. 1 Mass chromatogram of the diamondoid compounds in the crude oil from Well Luosi-2, Tarim Basin
a. 单金刚烷;b. 双金刚烷

表 1 金刚烷鉴定

Table 1 Identification of various diamondoid

峰号	化合物名称	缩写	峰号	化合物名称	缩写
1	1-甲基单金刚烷	1-MA	15	1,3,4-三甲基单金刚烷(反)	1,3,4-TMA
2	2-甲基单金刚烷	2-MA	16	C ₃ -单金刚烷	C ₃ -A
3	1-乙基单金刚烷	1-EA	17	3,5-二甲基-1-乙基单金刚烷	3,5-DM-1-EA
4	2-乙基单金刚烷	2-EA	18	1,3,5,7-四甲基单金刚烷	1,3,5,7-TeMA
5	单金刚烷	A	19	1,2,5,7-四甲基单金刚烷	1,2,5,7-TeMA
6	1,3-二甲基单金刚烷	1,3-DMA	20	4-甲基双金刚烷	4-MD
7	1,4-二甲基单金刚烷(顺)	1,4-DMA	21	1-甲基双金刚烷	1-MD
8	1,4-二甲基单金刚烷(反)	1,4-DMA	22	3-甲基双金刚烷	3-MD
9	1,2-二甲基单金刚烷	1,2-DMA	23	双金刚烷	D
10	C ₂ -单金刚烷	C ₂ -A	24	4,9-二甲基双金刚烷	4,9-DMD
11	3-甲基-1-乙基单金刚烷	3-M-1-EA	25	1,4+2,4-二甲基双金刚烷	1,4+2,4-DMD
12	1,3,5-三甲基单金刚烷	1,3,5-TMA	26	4,8-二甲基双金刚烷	4,8-DMD
13	1,3,6-三甲基单金刚烷	1,3,6-TMA	27	3,4-二甲基双金刚烷	3,4-DMD
14	1,3,4-三甲基单金刚烷(顺)	1,3,4-TMA			

表 2 塔里木盆地罗斯 2 井原油及塔中下奥陶统鹰山组原油地球化学参数

Table 2 Geochemical parameters of crude oil from Well Luosi - 2 and from the Lower Ordovician Yingshan Formation in Tazhong Uplift, Tarim Basin

井号	深度/m	层位	C ₂₉ 20R	Dia	4 - + 3 - MD	MAI	MDI	TDs	DBTs	DBT/P
罗斯 2	5 741.00 ~ 5 830.00	O ₁ P	0	10 818	331	0.81	0.49	192	8201	4.15
ZG501	6 515.60 ~ 6 294.10	O ₁ Y	0	2 174	64	0.74	0.42	—	1 912	3.92
ZG6	5 934.50 ~ 6 172.70	O ₁ Y	0	7 067	193	0.84	0.47	175 *	2 031	6.62
ZG7	5 714.00 ~ 5 728.00	O ₁ Y	0	3 826	120	0.78	0.46	—	2 410	4.45
ZG7	5 865.00 ~ 5 885.00	O ₁ Y	0	3 809	117	0.78	0.45	118 *	2 440	4.21
ZG13	6 458.00 ~ 6 550.36	O ₁ Y	1.55	1 205	40	0.71	0.36	18 *	1 665	2.72
ZG21	5 753.00 ~ 5 874.16	O ₁ Y	3.27	3 019	89	0.76	0.44	—	1 719	3.15
ZG11	6 165.00 ~ 6 631.10	O ₁ Y	0	3 475	106	0.73	0.45	55 *	1 532	2.66
ZG22	5 605.00 ~ 5 736.66	O ₁ Y	12.86	2 073	71	0.76	0.41	53 *	1 551	1.59
ZG8	5 893.00 ~ 6 145.58	O ₁ Y	0	4 197	131	0.75	0.45	98 *	1 882	4.47
ZG10	6 198.00 ~ 6 309.80	O ₁ Y	0	7 275	203	0.82	0.46	—	1 390	2.58
ZG5	6 351.64 ~ 6 460.00	O ₁ Y	0.60	10 366	239	0.81	0.46	122 *	1 786	2.44

注: C₂₉ 20R 为 C₂₉ ααα 20R 甾烷含量, μg/g; Dia 为金刚烷系列含量, μg/g; 4 - + 3 - MD 为 4 - 甲基双金刚烷含量 + 3 - 甲基双金刚烷含量, μg/g; MAI 为甲基单金刚烷指数; MDI 为甲基双金刚烷指数; TDs 为硫代金刚烷含量, μg/g; DBTs 为 C₀—C₃ 二苯并噻吩系列含量, μg/g; P 为非。
“—”无数据; “*” 据 Cai 等(2016)^[14]。

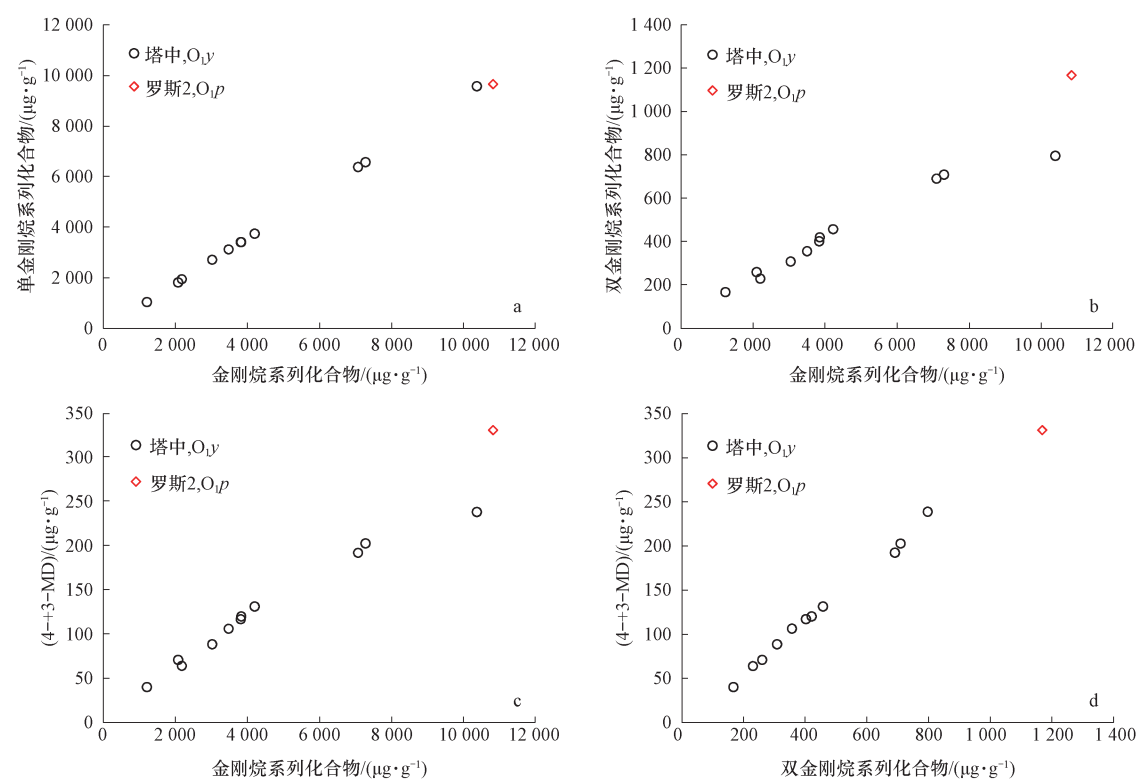


图 2 塔里木盆地罗斯 2 井和塔中地区下奥陶统原油中不同类型金刚烷含量之间的关系

Fig. 2 Correlations between the concentrations of different diamondoid in the crude oil from Well Luosi - 2 and from the Lower Ordovician in Tazhong Uplift, Tarim Basin

a. 单金刚烷系列与金刚烷系列; b. 双金刚烷系列与金刚烷系列; c. 4 - + 3 - MD 与金刚烷系列; d. 4 - + 3 - MD 与双金刚烷系列

MAI 和 MDI 是常用的成熟度指标,罗斯 2 井原油 MAI,MDI 比值为 0.81 和 0.49,略低于朱心建等的发表的 MAI,MDI 值分别为 0.89,0.54^[9]。11 个塔中地
区下奥陶统鹰山组原油 MAI 分布范围为 0.71 ~ 0.84,均值为 0.77,MDI 的分布范围为 0.36 ~ 0.47,均值为 0.44。从 MAI 和 MDI 的比值来看,罗斯 2 井原油成熟

度高于塔中地区下奥陶统鹰山组原油成熟度。按照 Chen 等^[10]的标准,罗斯2井奥陶原油等效反射率 R_e 在 1.6%~1.9% (图4)。

2.2 罗斯2井原油硫代金刚烷含量

自 Hanin 等^[17]提出将硫代金刚烷作为油藏发生 TSR 作用的分子标志物以来,Wei 等^[18-19]分别采用二辛基硫化物和氘代 D_3-1 -甲基-2-硫代单金刚烷标样建立了油藏发生 TSR 作用的门槛值,提出单金刚烷含量大于 $5 \mu\text{g/g}$ (基于二辛基硫化物为标样)或者总硫代金刚烷含量大于 $150 \mu\text{g/g}$ (基于 D_3-1 -甲基-2-硫代单金刚烷为标样)。国内姜乃煌等^[20]在塔中 83 井原油中检测到 C_0-C_3 硫代单金刚烷系列,认为 TZ83 井原油发生了 TSR 作用,Zhu 等^[21]使用 GC $\times$ GC-TOFMS 方法在 ZS1C 井中检测到硫代单金刚烷和

硫代双金刚烷系列,Cai 等^[14]使用 D_{16} -单金刚烷作为定量内标,提出在塔里木盆地原油总硫代金刚烷、一笼、两笼及三笼金刚烷含量大于 28, 20, 6 和 $2 \mu\text{g/g}$ 时,原油发生了 TSR 作用。

罗斯2井原油中可以检测到 C_0-C_5 硫代单金刚烷、 C_0-C_3 硫代双金刚烷、 C_0-C_3 硫代三金刚烷共计 36 个化合物(图5),其中 C_0-C_5 硫代单金刚烷的检测离子分别为 m/z 154, 168, 182, 196, 210 和 214; C_0-C_3 硫代双金刚烷的检测离子分别为 m/z 206, 220, 234 和 248; C_0-C_3 硫代三金刚烷的检测离子分别为 m/z 258, 272, 286, 300。罗斯2井原油中硫代金刚烷系列的质量色谱图与 Wei 等^[19]、马安来等^[22]的结果相符。

对罗斯2井原油含硫非烃中的硫代金刚烷进行了绝对定量分析,36 个硫代金刚烷化合物总量为 $192 \mu\text{g/g}$,其中 C_0-C_5 硫代单金刚烷、 C_0-C_3 硫代双金刚烷、 C_0-C_3 硫代三金刚烷含量分别为 160, 26 和 $6 \mu\text{g/g}$,罗斯2井原油中无论是总硫代金刚烷含量,还是一笼、二笼、三笼硫代金刚烷含量均大于 Cai 等提出的受 TSR 影响原油的门槛值。Cai 等^[14]对塔中地区原油中的硫代金刚烷定量结果表明,除了 ZS1C 井原油中硫代金刚烷含量为 $4\,358 \mu\text{g/g}$,21 个原油中硫代金刚烷含量分布范围 $2.24 \sim 175.31 \mu\text{g/g}$,平均值为 $65 \mu\text{g/g}$;罗斯2井原油中总硫代金刚烷含量仅低于 ZS1C 寒武系原油和 ZG462 井下奥陶统鹰山组原油 (ZG462 井硫代单金刚烷含量为 $195 \mu\text{g/g}$ ^[18])。

虽然烃源岩在热演化过程中可以生成痕量的硫代金刚烷^[18],部分硫代金刚烷可能源于三环硫化物在强酸的催化下经过催化重排形成,正如金刚烷的形成机理一样^[17]。原油中较高丰度的硫代金刚烷更可能源于在 TSR 反应过程中产生的硫自由基激发了金刚烷笼形结构中 C-C 键的断裂,使得硫进入到金刚烷笼形结构中,从而形成硫代金刚烷^[23]。硫代金刚烷的 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素与储层中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 同位素值接近^[17],进一步证实了硫代金刚烷的 TSR 成因。因此罗斯2井原油中硫代金刚烷总量为 $192 \mu\text{g/g}$,表明罗斯2井油气藏发生了较强的 TSR 反应,支持天然气中 H_2S 的成因为 TSR 成因。

2.3 罗斯2井原油二苯并噻吩系列分布

Sinnignhe Damste 等^[24]认为沉积物和原油中的有机硫化物是还原无机硫混入到类脂物的官能团中形成的,未受蚀变的原油中有机硫化物的存在取决于母源和成熟度。由于有机硫化物 C-S 化学键能较 C-C

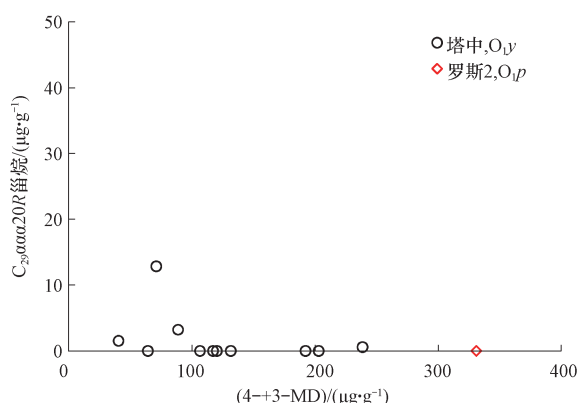


图3 塔里木盆地罗斯2井原油4-+3-MD 甲基双金刚烷和 $C_{29} \alpha\alpha 20R$ 甾烷之间的关系

Fig. 3 Correlation between 4-+3-MD and $C_{29} \alpha\alpha 20R$ sterane in the crude oil from Well Luosi-2, Tarim Basin

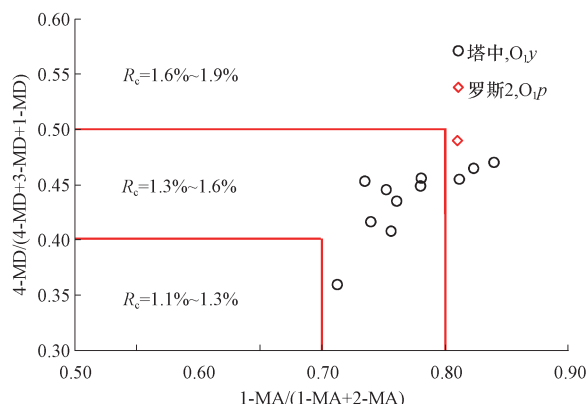


图4 塔里木盆地罗斯2井原油金刚烷 MAI 和 MDI 之间的关系

Fig. 4 Correlation between MAI and MDI of oil from Well Luosi-2, Tarim Basin

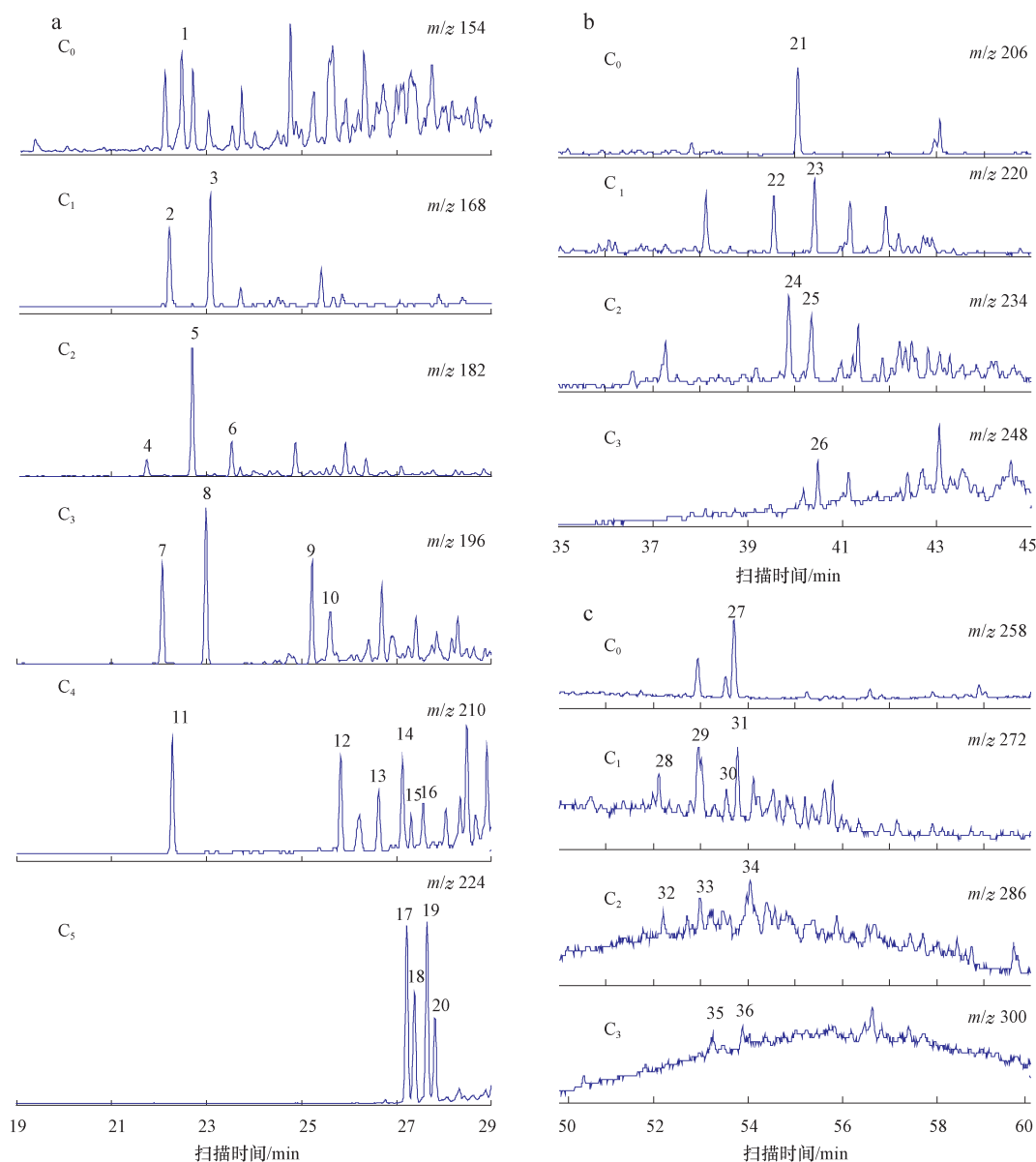


图5 塔里木盆地罗斯2井原油中硫代金刚烷质量色谱

Fig. 5 Mass chromatograms of the thiadimondoid in the crude oil from Well Luosi-2, Tarim Basin

a. 硫代单金刚烷; b. 硫代双金刚烷; c. 硫代三金刚烷

化学键能低,因而在成熟过程中 C-S 优先断裂,在成熟阶段的后期,原油发生裂解导致含硫化合物先被降解破坏^[25-26]。

罗斯2井原油中 C₀—C₃ 二苯并噻吩(DBTs)较高,为 8 201 μg/g(图 6),明显高于塔中鹰山组原油中 C₀—C₃ 二苯并噻吩含量,11 个鹰山组原油中 C₀—C₃ DBTs 含量为 1 390 ~ 2 439 μg/g,平均值为 1 847 μg/g,但是明显低于强烈 TSR 蚀变的 ZS1C 原油,其 DBTs 为 32 288 μg/g 含量^[6]。

罗斯2井原油和塔中下奥陶统原油中高含量的二苯并噻吩可能是由于 TSR 作用形成的。罗斯2井和塔中下奥陶统原油具有较高的成熟度,饱和烃中甾烷

和萜烷基本消失殆尽,金刚烷指数表明原油成熟度达到 1.3% 以上,高成熟的原油一般而言二苯并噻吩化合物应发生一定程度的降解,含量降低。研究表明 TSR 蚀变的原油中,有机硫化物较为富集(噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩等)^[1,2,26]。有机硫化物可能是 H₂S、元素硫和其他低共价键的含硫化合物与烃类反应形成的^[5]。TSR 反应是一个自催化的过程,生成的 H₂S 可以进一步催化硫酸盐的还原过程,TSR 反应形成的 H₂S 可以与残留的烃类反应形成较高含量的 OSC 化合物。Zhang 等^[27]指出塔中地区凝析油中二苯并噻吩的含量与 DBTs 的 δ³⁴S 及 H₂S 含量之间具有正相关关系,TZ83 井原油 DBTs 含量为 1 859 μg/g,其 DBTs

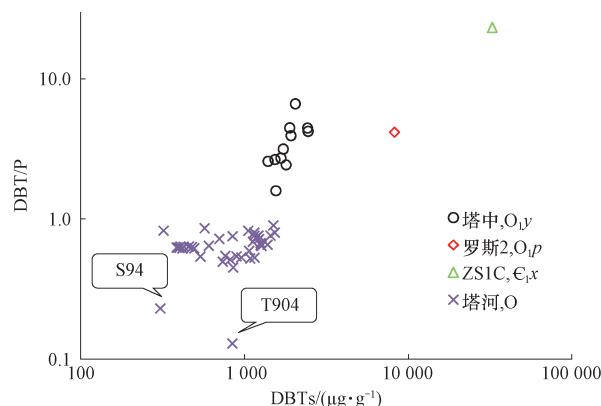


图6 塔里木盆地罗斯2井原油中二苯并噻吩化合物含量与二苯并噻吩/菲比值之间的关系

Fig. 6 Correlation between dibenzothiophene concentration and the ratio of dibenzothiophene to phenanthrene in the crude oil from Well Luosi - 2, Tarim Basin

化合物的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 为 18.3‰, H_2S 含量为 2.3%; 而 TZ85 井原油 DBTs 含量为 580 $\mu\text{g/g}$, DBTs 化合物的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 仅为 15.8‰, H_2S 含量仅为 0.2%, 表明 DBTs 中富 $\delta^{34}\text{S}$ 是由于在 TSR 过程中硫的引入^[5]。

二苯并噻吩/菲 (DBT/P) - 姥植比 (Pr/Ph) 常用来划分烃源岩的沉积环境^[25,28], Hughes 等^[25] 在创建该模版时首先排除了原油的次生蚀变作用, 如生物降解作用和水洗作用等。罗斯2井原油 DBT/P 比值达到了 4.15 (图7), 远高于塔河奥陶系原油 DBT/P 比值 0.2~1.0 的分布范围, 略高于 11 个塔中下奥陶统鹰山组原油 DBT/P 的平均值, 11 个塔中鹰山组原油的 DBT/P 分布范围为 1.59~6.62, 平均值为 3.53, 罗斯2井原油中 DBT/P 远低于强烈 TSR 蚀变的 ZS1C 寒武系原油, ZS1C 原油 DBT/P 的比值为 23.32^[6]。Zhang 等^[29] 指出成熟作用和 TSR 作用对 DBT/P 比值具有不同的影响, TSR 作用使得 DBT/P 比值增加, 成熟作用则相反。Zhang 等^[30-32] 认为在塔中地区 DBT/P 大于 3.0 的原油多发生了 TSR 作用, 因而 DBT/P 的比值不再是一个划分源岩沉积环境的指标。

对 $\text{C}_0\text{—C}_2\text{DBTs}$ 组成分析可以发现, 罗斯2井原油具有较高的 $\text{C}_0\text{—C}_1\text{—DBTs}$ 和 $\text{C}_1\text{—C}_2\text{—DBTs}$, 比值分别为 1.03 和 1.50 (图8), 塔中地区 11 个下奥陶统原油上述两比值的分布范围分别为 0.22~0.50, 0.58~0.81, 平均值为 0.36 和 0.70。塔河奥陶系原油上述两比值分布范围为 0.26~0.46 和 0.50~0.69, 平均值为 0.31 和 0.59。造成这种情况的原因可能是在 TSR 过程中低烷基化二苯并噻吩形成速率较快, 从而导致 TSR 蚀变的原油具有较高的 $\text{C}_0\text{—C}_1\text{—DBT}$ 及 $\text{C}_1\text{—C}_2\text{—DBT}$ 比值。

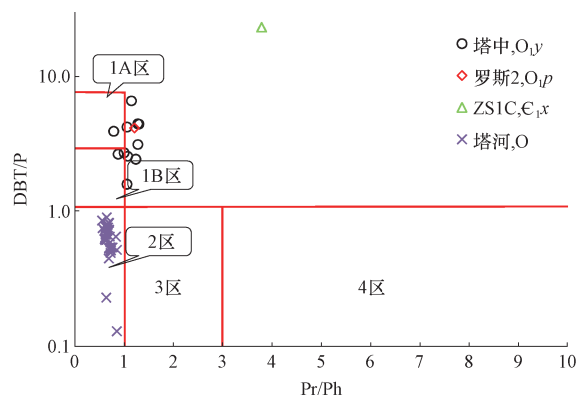


图7 塔里木盆地罗斯2井原油 DBT/P 与 Pr/Ph 比值之间的关系 (模板据 Hughes 等修改^[25], ZS1C 数据据 Li 等^[6])

Fig. 7 Correlation between DBT/P ratio and Pr/Ph ratio in the crude oil from Well Luosi - 2, Tarim Basin (with the model modified from Hughes et al. ^[25] and ZS1C data from Li et al. ^[6])

1A 区. 海相碳酸盐岩; 1B 区. 海相碳酸盐岩、灰泥岩、富硫湖相; 2 区. 贫硫湖岩; 3 区. 湖相页岩; 4 区. 三角洲河流页岩和煤

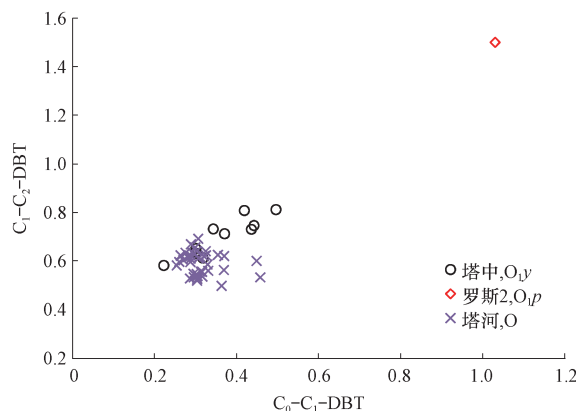


图8 塔里木盆地罗斯2井原油 $\text{C}_0\text{—C}_1\text{—DBT}$ 与 $\text{C}_1\text{—C}_2\text{—DBT}$ 比值之间的关系

Fig. 8 Correlation between the ratios of $\text{C}_0\text{—C}_1\text{—DBT}$ and $\text{C}_1\text{—C}_2\text{—DBT}$ in the crude oil from Well Luosi - 2, Tarim Basin

3 结论

1) 罗斯2井原油具有很高含量的金刚烷化合物, 金刚烷系列和 4-甲基双金刚烷 + 3-甲基双金刚烷含量分别为 10 818, 331 $\mu\text{g/g}$, 高于塔中下奥陶统鹰山组原油, 表明罗斯2井原油裂解的比例较高, 达到 90% 左右, 金刚烷指数表明罗斯2井原油成熟度达到 1.6% 左右。

2) 罗斯2井原油中可以检测到 36 个硫代金刚烷化合物, 硫代金刚烷含量、硫代单金刚烷、硫代双金刚烷、硫代三金刚烷含量分别为 192, 160, 26 和 6 $\mu\text{g/g}$,

高于大多数塔中下奥陶统鹰山组原油,较高含量的硫代金刚烷含量表明原油经历了较强的TSR作用,支持天然气中 H_2S 的成因为TSR成因。

3) 罗斯2井原油中二苯并噻吩系列含量达到 $8\ 201\ \mu g/g$, DBT/P 比值为4.15, $C_0 - C_1 - DBT$ 和 $C_1 - C_2 - DBT$ 比值分别为1.03和1.50,原油中较高含量的二苯并噻吩可能是由于TSR形成的,TSR作用导致DBT/P比值不是划分源岩的有效指标。TSR作用可能导致形成 $C_0 - DBT$ 的速率较快。

参 考 文 献

- [1] Orr W L. Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation-Study of the Big Horn Paleozoic oils[J]. AAPG Bulletin, 1974, 58(11): 2295-2318.
- [2] Worden R H, Smallwood P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C [J]. AAPG Bulletin, 1995, 79(6): 854-863.
- [3] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction[J]. Applied Geochemistry, 1995, 10(4): 373-389.
- [4] Cai C F, Worden R H, Wang Q F, et al. Chemical and isotopic evidence for secondary alteration of natural gases in the Hetianhe Field, Bachu Uplift of the Tarim Basin [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 1415-1427.
- [5] Zhu G Y, Zhang S C, Liang Y B, et al. Isotopic evidence of TSR origin for natural gas bearing high H_2S content within Feixianguan Formation of the Northeastern Sichuan Basin, southwest China [J]. Science in China Series D: Earth Science, 2005, 48(11): 1037-1046.
- [6] 朱光有, 费安国, 赵杰, 等. TSR成因 H_2S 的硫同位素分馏特征与机制[J]. 岩石学报, 2014, 30(12): 3772-3786.
Zhu Guangyou, Fei Anguo, Zhao Jie, et al. Sulfur isotopic fractionation and mechanism for thermochemical sulfate reduction genetic H_2S [J]. Acta Petrologica Sinica, 2014, 30(12): 3772-3786.
- [7] Walter C C, Wang F C, Qian Kuangnan, et al. Petroleum alteration by thermochemical sulfate reduction: A comprehensive molecular study of aromatic hydrocarbons and polar compounds[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 153: 37-71.
- [8] Amrani A, Deev A, Sessions A L, et al. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84: 152-164.
- [9] Li Sumei, Amrani A, Pang Xiongqi, et al. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin [J]. Organic Geochemistry, 2015, 78: 1-22.
- [10] Gvirtzman Z, Said-Ahmad W, Ellis G S, et al. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadimondoids of oils from the Smackover Formation, USA [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 167: 144-161.
- [11] Cai Chunfang, Amrani A, Worden R H, et al. Sulfur isotopic composition of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 182: 88-108.
- [12] 朱心健, 陈践发, 贺礼文, 等. 塔里木盆地麦盖提斜坡罗斯2井油气地球化学特征及油气源分析[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(4): 566-574.
Zhu Xinjian, Chen Jianfa, He Liwen, et al. Geochemical characteristics and source correlation of hydrocarbons in the Well Luosi 2 of Maigaiti Slope, Tarim Basin, China [J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(4): 566-574.
- [13] Chen Junhong, Fu Jiamo, Shen Guoying, et al. Diamondoid hydrocarbon ratios: Novel maturity indices for highly mature crude oils [J]. Organic Geochemistry, 1996, 25(3/4): 179-190.
- [14] 马安来. 金刚烷类化合物在有机地球化学中的应用进展[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(5): 851-860.
Ma Anlai. New advancement in application of diamondoids on organic geochemistry [J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(5): 851-860.
- [15] Dahl J E, Moldovan J M, Peter K E, et al. Diamondoid hydrocarbons as indicators of natural oil cracking [J]. Nature, 1999, 399(5): 54-56.
- [16] 王广利, 李宁熙, 高波, 等. 麻江奥陶系古油藏中硫酸盐热化学还原反应: 来自分子标志物的证据[J]. 科学通报, 2013, 58(33): 3450-3457.
Wang Guangli, Li Ningxi, Gao Bo, et al. Thermochemical sulfate reduction in fossil Ordovician deposits of the Majiang area: Evidence from a molecular-marker investigation [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58(33): 3450-3457.
- [17] Cai Chunfang, Xiao Qilin, Fang Chenchen, et al. The effect of thermochemical sulfate reduction on formation and isomerization of thiadimondoids and diamondoids in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China [J]. Organic Geochemistry, 2016, 101: 49-62.
- [18] 马安来, 金之钧, 朱翠山, 等. 塔河油田原油中金刚烷化合物绝对定量分析[J]. 石油学报, 2009, 30(2): 214-218.
Ma Anlai, Jin Zhijun, Zhu Cuishan, et al. Quantitative analysis on absolute concentration of diamondoids in oils from Tahe oilfield [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, 30(2): 214-218.
- [19] 马安来, 金之钧, 朱翠山. 塔里木盆地塔河油田奥陶系原油成熟度及裂解程度研究[J]. 天然气地球科学, 2017, 28(2): 313-323.
Ma Anlai, Jin Zhijun, Zhu Cuishan. Maturity and oil-cracking of the Ordovician oils from Tahe Oilfield, Tarim Basin, NW China [J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(2): 313-323.
- [20] Hanin S, Adam P, Kowalewski I, et al. Bridgehead alkylated 2-thiadimondanes: a novel markers for sulfurization processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs [J]. Journal of Chemical Society, Chemical Communications, 2002, 1750-1751.
- [21] Wei Zhibin. Molecular organic geochemistry of cage compounds and biomarkers in the geosphere: a novel approach to understand petroleum evolution and alteration [D]. California: Stanford University, 2006.
- [22] Wei Zhibin, C. C. Walters, J. M. Moldovan, et al. Thiadimondoids as proxies for the extent of thermochemical sulfate reduction [J]. Organic Geochemistry, 2012, 44: 53-70.

- an Formation Damage Conference. Netherlands:SPE,2011.
- [24] 朱金智,游利军,李家学,等. 油基钻井液对超深裂缝性致密砂岩气藏的保护能力评价[J]. 天然气工业,2017,37(2):62-68.
Zhu Jinzhi, You Lijun, Li Jiaxue, et al. Damage evaluation on oil-based drill-in fluids for ultra-deep fractured tight sandstone gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry,2017,37(2):62-68.
- [25] Silva GPDD, Ranjith P G, Perera M S A, et al. An experimental evaluation of unique CO₂ flow behaviour in loosely held fine particles rich sandstone under deep reservoir conditions and influencing factors[J]. Energy,2017,119:121-137.
- [26] Civan F. Temperature effect on power for particle detachment from pore wall described by an Arrhenius-type equation[J]. Transport in Porous Media,2007,67(2):329-334.
- [27] Schembre J M, Kovscek A R. Mechanism of formation damage at elevated temperature[J]. Journal of Energy Resources Technology, 2005,127(3):171-180.
- [28] 俞杨烽,康毅力,游利军. 水膜厚度变化-特低渗透砂岩储层盐敏性的新机理[J]. 重庆大学学报:自然科学版,2011,34(4):67-71.
Yu Yangfeng, Kang Yili, You Lijun. Thickness change of water film-new mechanism of salt sensitivity in extra-low permeability sandstone reservoirs[J]. Journal of Chongqing University,2011,34(4):67-71.
- [29] 俞杨烽,康毅力,游利军,等. 特低渗透油层边界层-双电层微流调控研究进展[J]. 油气地质与采收率,2010,17(6):85-89.
Yu Yangfeng, Kang Yili, You Lijun, et al. Review on advances of microflow regulation in ultra-low permeable oil reservoir from interface layer to electric double layer[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency,2010,17(6):85-99.
- [30] Andreassen K A, Fabricius I L. Biot critical frequency applied to description of failure and yield of highly porous chalk with different pore fluids[J]. Geophysics,2010,75(6):205-213.
- [31] Fang W, Jiang H, Li J, et al. A new experimental methodology to investigate formation damage in clay-bearing reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering,2016,143:226-234.
- [32] Ma K, Jiang H, Li J, et al. Experimental study on the micro alkali sensitivity damage mechanism in low-permeability reservoirs using QEMSCAN[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016,36:1004-1017.
- [33] Dove P M. The dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solutions at 25 degrees to 300 degrees C[J]. American Journal of Science,1994,294(6):665-712.

(编辑 张亚雄)

(上接第737页)

- [23] 姜乃煌,朱光有,张水昌等. 塔里木盆地塔中83井原油中检测出2-硫代金刚烷及其地质意义[J]. 科学通报,2007,52(24):2871-2875.
Jiang Naihuang, Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, et al. Detection of 2-thiaadamantanes in the oil from Well TZ-83 in Tarim Basin and its geological implication[J]. Chinese Science Bulletin,2007,52(24):2871-2875.
- [24] Zhu Guangyou, Wang Huitong, Weng Na. TSR-altered oil with high-abundance thiaadamantanes of a deep-buried Cambrian gas condensate reservoir in Tarim Basin[J]. Marine and Petroleum Geology, 2016,69:1-12.
- [25] 马安来,金之钧,朱翠山. 塔里木盆地顺南1井原油硫代金刚烷系列的检出及意义[J]. 石油学报,2018,39(1):42-53.
Ma Anlai, Jin Zhijun, Zhu Cuishan. Detection and research significance of thiadiamondoids from crude oil in Well Shunnan 1, Tarim Basin[J]. Acta Petrolei Sinica,39(1):42:53.
- [26] Wei Zhibin, Moldowan J M, Fago F, et al. Origin of thiadiamondoids and diamondoidthiols in petroleum[J]. Energy & Fuels,2007,21:3431-3436.
- [27] Sinninghe Damste J S, Eglinton T L, de Leeuw J W, et al. Organic Sulphur in macromolecular sedimentary organic matter. Part I. Structure and origin of Sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltene and coal as revealed by flash pyrolysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1989,53:873-889.
- [28] Hughes W B, Holba A G, Dzou L I. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta,1995,59(17):3581-3598.
- [29] Manzano B K, Fowler M G, Machel H G. The influence of thermochemical sulfate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau River area, Alberta, Canada[J]. Organic Geochemistry,1997,27:507-521.
- [30] Zhang Shuichang, Su Jin, Huang Haiping, et al. Genetic origin of sour gas condensates in the Paleozoic dolomite reservoirs of the Tazhong Uplift, Tarim Basin[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015,68:107-119.
- [31] Zhang Shuichang, Huang Haiping. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 1. Oil family classification[J]. Organic Geochemistry,2005,36:1204-1214.
- [32] Zhang Shuichang, Huang Haiping, Su Jin, et al. Geochemistry of Paleozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 5. Effect of maturation, TSR and mixing on the occurrence and distribution of alkylidibenzothiophenes[J]. Organic Geochemistry,2015,86:5-18.

(编辑 张玉银)