

文章编号: 0253- 9985(2004) 01- 0031- 08

轮南 塔河油田稠油油源对比

马安来^{1,2}, 张水昌³, 张大江³, 金之钧¹

(1. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 长江大学, 湖北荆州 434023;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要: 运用 GC, GC- MS, GC- MS- MS 配比实验、沥青质钌离子催化氧化技术, 研究了塔里木盆地轮南、塔河稠油油源。轮南、塔河油田稠油中含有 25-降藿烷, 但正构烷烃分布完整, 色谱基线呈不同程度抬升, 油藏经历了两期成藏过程。稠油具有三环萜烷含量高、C₂₄四环萜烷含量低、伽马蜡烷含量低、C₂₈甾烷含量低、甲藻甾烷及三芳甲藻甾烷含量低、4-甲基-24-乙基胆甾烷及其芳构化甾烷含量低、24-降甾烷含量低的特点。油源对比表明轮南、塔河稠油来源中、上奥陶统烃源岩。配比实验表明, 原油中若混入了 25% 寒武系生源的 TD2 井原油, 混源油也会呈现寒武系生源的特点, 表明寒武系烃源岩生成的原油并未大规模混入到轮南、塔河油藏中。轮南、塔河稠油沥青质钌离子氧化降解产物在一元酸及甾烷酸、4-甲基甾烷酸的分布与 TD2 井稠油明显不同, 进一步证明中、上奥陶统烃源岩可能为轮南、塔河稠油的主力源岩。

关键词: 生物标志物; 油源对比; 稠油; 钌离子催化氧化(RICO); 沥青质; 塔里木盆地

中图分类号: TE122.1 文献标识码: A

Oil and source correlation in Lunnan and Tahe heavy oil fields

Ma Anlai^{1,2}, Zhang Shuichang³, Zhang Dajiang³, Jin Zhijun¹

(1. Exploration and Production Research Institute, SINOPEC, Beijing; 2. Changjiang University, Jingzhou, Hubei;

3. Petroleum Exploration and Development Research Institute, CNPC, Beijing)

Abstract: Several technologies, including GC, GC-MS, GC-MS-MS, match experiment and ruthenium ion catalytic oxidation of asphaltenes, are used to study the sources of heavy oil in Lunnan and Tahe oilfields, Tarim basin. The heavy oil in Lunnan and Tahe oilfields contain 25-norhopane, while the distribution of normal paraffin hydrocarbons is complete and chromatographic base lines are uplifted in varying degrees, showing that the accumulations have been formed in two stages. The heavy oil are characterized by high content of tricyclic terpane, low content of C₂₄ tetracyclic terpane, gammacerane, C₂₈ sterane, triaromatic sterane, 4-methyl cholestane-24-ethyl cholestane, aromized sterane, and 24-norsterane. Oil and source rock correlation indicates that the oil in Lunnan and Tahe oilfields come from the source rocks in Middle and Upper Ordovician. Match experiments show that the oil would have also the characteristics of Cambrian source rock if it is mixed with 25% of TD2 well's oil generated from Cambrian source rock, indicating that the hydrocarbons generated from Cambrian source rocks have not extensively migrated into Lunnan and Tahe reservoirs. Ruthenium ion catalytic oxidation of asphaltenes further verifies that the source rocks in Middle and Upper Ordovician are the main source rocks of heavy oil in Lunnan and Tahe oilfields.

Key words: biomarker; oil and source correlation; heavy oil; ruthenium ion catalytic oxidation(RICO); asphaltenes; Tarim basin

自 20 世纪 80 年代塔里木盆地沙参 2 井发现古生界油气以来, 油源研究一直是争论的焦点。1978 年, 康玉柱^[1]首次提出寒武-奥陶系碳酸盐岩

是盆地重要的生储油岩系, “八五”至今, 地矿系统及中石化系统认为塔里木海相原油源岩为寒武系至下奥陶统。在中石油系统, “九五”以来油源争

基金项目: 国家九五重点科技攻关项目(99- 111- 01- 03)

第一作者简介: 马安来, 男, 34 岁, 副教授(中国石化勘探开发研究院博士后), 石油地球化学

收稿日期: 2003- 12- 24

论的焦点集中在是寒武系一下奥陶统还是中、上奥陶统生源。赵孟军等^{*}依据 Pr/Ph、三环萜烷、藿烷参数 MPI、碳同位素将塔北原油划分为 I 类、II 类及两者的混源油。I 类原油为来源于寒武一下奥陶统碳酸盐岩,在塔中地区分布在 TZ4 油田、塔中北斜坡及主垒带上志留统、石炭系油藏中;包建平等^{**}采用补身烷/升补身烷、 $C_{24}Te/C_{26}Tt$ 、 $G/C_{30}H$ 等参数,认为台盆区海相原油总体上具有混源的特征,但主体主要源于寒武系一下奥陶统烃源岩。王廷栋等^{***}认为轮南地区不同层位发现的重油、正常油、凝析油和高蜡油均来自寒武系,之所以表现出中、上奥陶统的面貌是由于污染所致。孙永革等^[2]在轮南地区原油和沥青质裂解产物中均检测到芳基类异戊二烯和异常分布的四甲基苯,认为除了现在所认识到的中、上奥陶统台缘斜坡灰泥丘相源岩外,还有一套发育于水体分层厌氧沉积的源岩对目前发现的油藏有贡献,这套源岩可能属于寒武系一下奥陶统,但也不排除中、上奥陶统沉积。张水昌等^[3~5]、黎茂稳等^{****}发现特殊标记生物标志物如甲藻甾烷、三芳甲藻甾烷、24-降甾烷及 C_{28} 规则甾烷在寒武系烃源岩中丰富而在中、上奥陶统较为贫乏,两套源岩之间存在鲜明的差别,而绝大多数海相原油与中、上奥陶统泥灰岩亲缘关系明显,导致轮南地区原油类型多样性的主控因素最有可能是运移分馏作用^[6]。

近年来,随着在塔河油田及轮南西部 LG9 井重质油藏获得突破,这些稠油是否是寒武系烃源岩早期成藏的产物,引起了广大地球化学及地质学家的关注。

1 样品和实验

源岩样品取自塔里木盆地寒武系和奥陶系的钻井岩心,经细致的岩心观察和有机碳(TOC)、热解分析(Rock-eval)、扫描分析,挑选出 TOC 大于 0.4% 的样品。这些样品分布在不同的相带中,盆

地东部的 TD1、TD2、KN1 井的寒武系主要为欠补偿盆地相,中部的 TaC1 井为蒸发泻湖边缘相沉积,西部 H4 井为蒸发泻湖相、F1 井为台地边缘-台缘斜坡相;TD1 和 TD2 井的下奥陶统黑土凹组烃源岩发育在欠补偿盆地相;塔中和塔北地区的中、上奥陶统烃源岩发育在台缘斜坡相^[7]。原油样品采自轮南、塔河油田的稠油及正常原油,作为比较,分析了塔东地区的 TD2 井稠油。

饱和烃、芳烃色谱/质谱是在 Carlo-Erba GC/Fisons MD800 GCMS 仪器上进行,色谱条件:SE54 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm),饱和烃 GC-MS 升温速率:100 °C 保持 5 min,以 4 °C/min 升温至 220 °C,以 2 °C/min 升温至 320 °C,恒温 20 min。载气为 He, EI 电子轰击方式, MID 方式检测。芳烃 GC-MS 升温速率:100 °C 保持 5 min,以 2.8 °C/min 升温至 320 °C,恒温 20 min。

饱和烃 GC-MS-MS 是在 HP 6890GC/Quattro II MS-MSD 上完成的,色谱条件:DB-1 色谱柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温程序初始 100 °C,以 3 °C/min 升至 320 °C,恒温 25 min,载气为氦气,采集方式为多反应监测(MRM);碰撞能量 28 eV;离子源温度 250 °C,扫描速率为 0.85 次/秒;离子化方式为电子轰击(EI)。

原油配比实验中加入 5β 胆烷和 $D_{28}C_{28}$ 三芳甾烷标样用于生物标志物和三芳甾烷的定量内标。

沥青质钨离子催化氧化实验采用庚烷沥青质。实验条件见文献[8, 9],有机相甲酯类色谱分析在日本岛津 GC-17A 气相色谱仪上进行,色谱柱为 DB5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。FID 检测,进样器温度为 300 °C,检测器温度为 330 °C。程序升温为 50 °C,恒温 1 min,以 8 °C/min 升温至 100 °C,以 4 °C/min 升至 300 °C,恒温 15 min。有机相甲酯类 GC/MS 分析在 Carlo-Erba GC/Fisons MD800 GCMS 仪器上完成。初始温度 50 °C,以 20 °C/min 升温至 100 °C,然后以 3 °C/min 升温至 320 °C,恒温 40 min。色谱条件同饱和烃 GC-MS,质谱检测方式为 MID。

* 赵孟军.塔里木盆地油气/源岩对比(“九五”国家重点科技攻关项目 96-111-01-03-01 中期评估会议材料).塔里木石油勘探开发研究中心,1997

** 包建平,朱俊章,朱翠山,等.塔里木盆地台盆区海相原油成因及运聚规律研究[R].江汉石油学院科研报告,2000

*** 王廷栋.轮南地区油气藏成藏机制研究[R].塔里木油田分公司勘探开发研究院科研报告,2002

**** 黎茂稳,王培荣,肖中尧,等.中国西北地区断代生物标志物剖面及塔里木盆地海相主力油源岩时代研究[R].石油大学(北京)科研报告,1999

表 1 轮南、塔河油田原油族组成

Table 1 Group composition of crude oil in Lunnan and Tahe oilfields

井号	井深/m	原油类型	层位	族组成/%				饱/芳	非/沥	非 + 沥/%
				饱和烃	芳烃	非烃	沥青质			
LN1	5 038 ~ 5 052	稠油	0	18.55	21.78	29.05	30.61	0.85	0.95	59.66
LN11	5 352 ~ 5 278.4	稠油	0	11.18	12.45	33.52	42.85	0.90	0.78	76.37
LG9	5 549 ~ 5 568	稠油	0	7.05	17.61	31.93	43.41	0.40	0.74	75.34
TK303	深度不详	轻质油	0	60.70	23.62	13.15	2.53	2.57	5.20	15.68
TK401	深度不详	稠油	0	14.97	22.51	23.83	38.69	0.67	0.62	62.52
TK402	深度不详	稠油	0	9.79	12.92	19.39	57.9	0.76	0.33	77.29
T301	5 360.5 ~ 5 387.09	轻质油	O ₁	54.30	30.54	13.39	1.17	1.78	11.44	14.56
TD2	4 561.93 ~ 5 040.01	稠油	€	11.10	14.51	35.06	39.33	0.76	0.89	74.39

2 结果与讨论

2.1 原油族组成与生物标志物特征

轮南、塔河油田的稠油(LN1, LN11, TK401 等)原油中饱和烃含量低,一般小于 20%,非烃+ 沥青质含量一般大于 60%,其中沥青质含量大于非烃含量,饱/芳比小于 1,轻质油中如 TK303, T301 井饱和烃含量高,一般大于 54%,非烃+ 沥青质含量小于 15%,饱/芳比大于 1。

轮南、塔河油田稠油饱和烃色谱图中具有完整的正构烷烃分布,但基线有不同程度抬升,这在 LG9 井稠油中表现得尤为明显。由于正构烷烃对生物降解作用最为敏感,所以饱和烃色谱图中具有正构烷烃分布完整,而且含量较高为特征,表明原油发生了明显的混合作用(图 1)。早期生成的原油注入到油藏之后,遭受生物降解,后期又有一次石油充注,混入了未降解的烃类,这种混合原油的特征实际上是生物降解原油与非生物降解原油的综合体现,饱和烃色谱基线的抬升幅度可以反映早期生物降解原油的含量^[10]。

轮南、塔河稠油三环萜烷以 C₂₃为主峰(图 2), C₂₁, C₂₃, C₂₄三环萜烷的分布呈倒“V”字型, C₂₁/C₂₃三环萜烷比值在 0.30~ 0.45, C₂₃TT/C₃₀H 一般大于 0.7。C₂₄四环萜烷的丰度普遍较低, C₂₄四环/C₂₆三环萜烷的比值在 0.6~ 0.8。藿烷系列中 C₂₉藿烷、C₃₁藿烷含量较高,如 LN1 井奥陶系原油中 C₂₉H/C₃₀H 比值为 0.88; C₃₁H/C₃₀H 比值为 0.83,塔河油田原油 C₂₉H/C₃₀H 比值在 0.8~ 1.05, C₃₁H/C₃₀H 比值在 0.76~ 1.02。值得注意的是 TD2 井稠油 C₂₉藿烷 C₃₁藿烷含量低, C₂₉H/C₃₀H, C₃₁H/C₃₀H 比值分别为 0.43 和 0.49。轮南、塔河稠油藿烷分布的另一个特点是 C₃₅藿烷较高, C₃₅H/C₃₄H 的比值大多大于 1.0,而 TD2 井稠油中无 C₃₅藿烷优势。

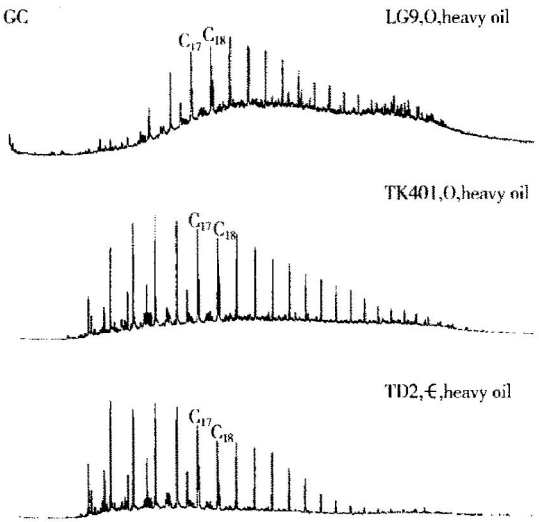


图 1 轮南、塔河稠油饱和烃气相色谱图
Fig. 1 Gas chromatogram of saturated hydrocarbons in heavy oil in Lunnan and Tahe oilfields

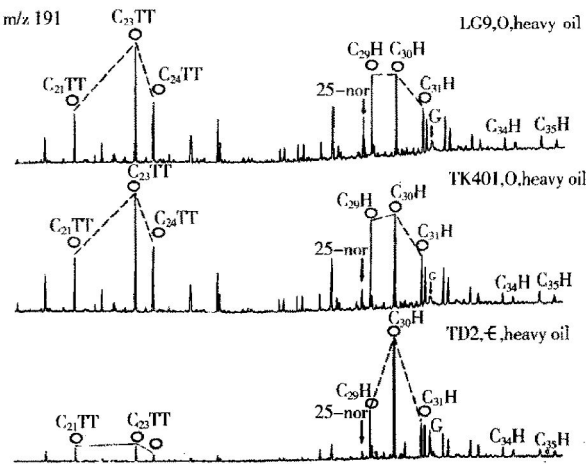


图 2 轮南、塔河稠油 m/z191 质量色谱图
Fig. 2 Mass chromatogram of m/z191 in heavy oil in Lunnan and Tahe oilfields

塔里木盆地轮南、塔河稠油中伽马蜡烷含量普遍较低, $G/C_{30}H$ 小于 0.15, 而 TD2 井稠油中伽马蜡烷含量高, $G/C_{30}H$ 比值为 0.27。

轮南、塔河稠油普遍含有 25-降藿烷系列, 其分布范围为 $C_{28} \sim C_{33}$, 在所分析的原油样品中, LG9 井特稠油 25-降藿烷含量最高, 25-降藿烷/ C_{30} 藿烷比值为 0.52; 塔河稠油中该比值在 0.20~0.34; 按

照 Peters^[10] 的降解级别的划分, 达到了中等-较严重的降解程度。然而这些原油中正构烷烃分布系列完整, 表明原油存在两期充注的过程。

轮南、塔河稠油分布模式为 $C_{29} > C_{27} > C_{28}$ 甾烷的分布模式(图 3), TD2 井稠油中虽然其分布也呈现 $C_{29} > C_{27} > C_{28}$ 的分布面貌, 但与同期分析的轮南、塔河稠油相比较, C_{28} 甾烷的含量明显偏高。

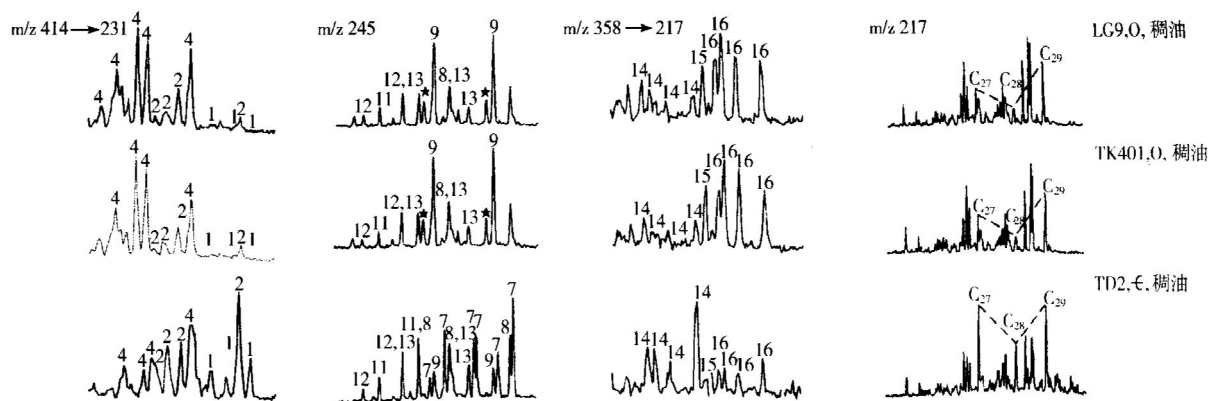


图 3 轮南、塔河油田稠油及 TD2 井稠油 C_{30} 甾烷、三芳甾烷、 C_{26} 甾烷、 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷的分布

Fig. 3 Distribution of C_{30} sterane, triaromatic sterane, C_{26} sterane and $C_{27} \sim C_{29}$ sterane in heavy oil in Lunan and Tahe oilfields and in TD2 well

1—甲藻甾烷; 2—4-甲基-24-乙基胆甾烷; 4—3-甲基-24-乙基胆甾烷; 7—4, 23, 24-三甲基三芳甾烷;
8—4-甲基-24-乙基三芳甾烷; 9—3-甲基-24-乙基三芳甾烷; 11—4-甲基三芳甾烷; 12—3-甲基三芳甾烷;
13—3-甲基-24-甲基三芳甾烷; 14—24-降胆甾烷; 15—21-降胆甾烷; 16—27-降胆甾烷

2.2 油源对比

已有的研究表明^[3,5,7]: 寒武系-下奥陶统源岩生物标志物组合具有如下特点: 三环萜烷含量高; C_{24} -四环/ C_{26} 三环萜烷含量低; C_{29} 及 C_{31} 藿烷相对丰度低; 伽马蜡烷含量高; 24-降胆甾烷高于 27-降胆甾烷; C_{28} 甾烷较高; 甲藻甾烷、4-甲基-24-乙基胆甾烷含量及其芳构化甾烷含量高。中、上奥陶统烃源岩由于沉积相的不同, 生物标志物组合存在明显的差异; 台缘斜坡相的中、上奥陶统烃源岩上述生物标志物特征与寒武系-下奥陶统烃源岩存在明显的差异, 闭塞-半闭塞海湾有机相中、上奥陶统烃源岩上述生物标志物特征与寒武系-下奥陶统烃源岩相同。

对于多烃源、多期成藏的塔里木含油气盆地, 必须充分考虑成熟度、运移、PVT 条件、生物降解等因素在油源对比中造成的复杂性。这里我们主要选用甾烷类化合物, 特别是同碳数甾烷类化合物比值, 推测这些比值受成熟度的影响较小。但现有的研究成果, 尚没有在理论上或通过模拟实

验或在实际的地质剖面中得到证实, 这种指标还远不象生命科学中的 DNA, 仅需 DNA 的检验就可确定亲缘关系了。

2.2.1 甲藻甾烷、4-甲基-24-乙基胆甾烷及其芳构化产物

4-甲基甾烷的结构主要有两种。一种类型是 C-4 位上有一个甲基, 而在 C-24 位上有甲基或乙基的取代, 构成 $C_{28} \sim C_{30}$ 同系物, 如 C_{30} 化合物为 4-甲基-24-乙基胆甾烷^[11,12]; 另一类为 4, 23, 24-三甲基胆甾烷, 它是生物体中的 4 α , 23, 24-三甲基胆甾烯醇和(或) 4 α , 23, 24-三甲基胆甾烷醇在地质体中经过一系列地质地球化学作用, 脱水、氧化、加氢还原形成的, 被称为甲藻甾醇, 对应的饱和烃称为甲藻甾烷^[13]。

轮南、塔河稠油中与台缘斜坡相中的上奥陶统泥灰岩有着相同的分布模式, 甲藻甾烷和 4-甲基-24-乙基胆甾烷含量低, 3-甲基-24-乙基胆甾烷含量高; 而 TD2 井原油在 $m/z 414 \rightarrow 231$ 质量色谱图中富含甲藻甾烷和 4-甲基-24-乙基胆甾烷。

在三芳甲萜甾烷的分布上, 轮南-塔河稠油中以 3 β -甲基-24-乙基胆甾烷占优势, 其他三芳甾烷含量低, 甲萜甾烷几乎检测不到, 出现未知化合物“*”, 推测其为 2-甲基-24-乙基三芳胆甾烷。而 TD2 井原油以三芳甲萜甾烷为主峰(7 号峰), 4-甲基-24-乙基三芳胆甾烷为次主峰(8 号和 11 号峰), 3 β -甲基-24-乙基胆甾烷为含量最低的化合物(9 号峰)。

由三芳甲萜甾烷/(三芳甲萜甾烷+3-甲基-24-乙基三芳胆甾烷)-(4-甲基-24-乙基三芳胆甾烷+4-甲基三芳胆甾烷)/(4-甲基-24-乙基三芳胆甾烷+4-甲基三芳胆甾烷+3-甲基-24-乙基三芳胆甾烷)比值构成的图可以看出(图 4a), 轮南-塔河稠油与台缘斜坡相中、上奥陶统烃源岩分布的范

围重合, 只有 TD2 井稠油与寒武系烃源岩分布的区域重合。

Robinson 等^[14]认为沟鞭藻是沉积盆地中 4a-甲基甾烷尤其是甲萜甾醇的主要贡献者。迄今为止, 甲萜甾烷的时代分布主要局限于三叠系及更新的地层中, 这种分布与全球性甲萜甾烷化石在三叠系开始大量出现是一致的^[15]。然而 Moldowan 等^[16, 17]在前寒武纪和泥盆纪缺乏沟鞭藻囊孢的烃源岩样品中也检测出相当丰度的三芳甲萜甾烷, 认为三芳甲萜甾烷的丰度与疑源类种的数量存在很好的关系, 某些疑源类可能与沟鞭藻具有亲源关系。边立曾等^[18]认为塔里木盆地早、中寒武世地层中的甲萜甾烷的来源极可能与这一时期在塔里木海洋中广泛分布的似球状沟鞭藻有成因联系。

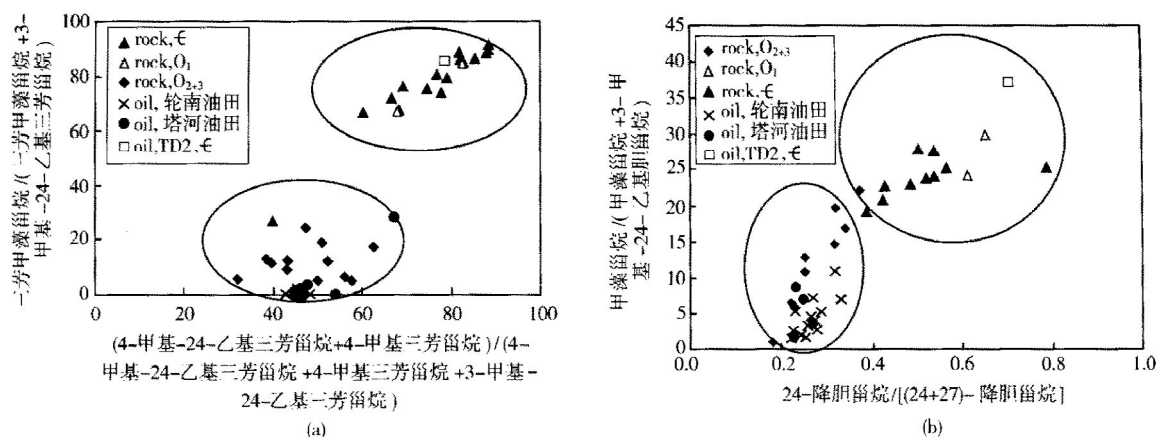


图4 轮南-塔河稠油油源对比图

Fig. 4 Oil and source correlation in Lunan and Tahe heavy oilfields

2.2.2 24-降胆甾烷

Holba 等^[19]使用 24-降重排甾烷比值(NDR)和 24-降甾烷比值(NCR)的变化反映原油随地质时代的变化。轮南-塔河稠油及 TD2 井典型的 C₂₆甾烷分布的质量色谱图(图 3)。从 24-降胆甾烷/(24+27)-降胆甾烷与甲萜甾烷/(甲萜甾烷+3-甲基-24-乙基胆甾烷)构成的坐标图中可以看出(图 4b), 除了 TD2 井的稠油与寒武系、下奥陶统烃源岩分布的区域重叠外, 轮南-塔河稠油与台缘斜坡相中、上奥陶统烃源岩分布的区域重叠。

2.2.3 C₂₈甾烷

第三系、白垩系和侏罗系海相原油中, C₂₈甾烷的含量较古生代或更老时代的海相原油高。随着地质年代的更新, 海相原油中的 C₂₈甾烷含量的增加被认为是与不断增加的浮游植物群有关^[20, 21]。

这些浮游植物群包括硅藻、颗石藻和沟鞭藻。轮南-塔河稠油样品 C₂₈甾烷含量小于 22%, C₂₉甾烷含量大于 50%; 而 TD2 井稠油 C₂₈甾烷占甾烷的 30%左右(图 3)。值得注意的是, 与相对丰富 C₂₈含量相伴的是甲萜甾烷含量较高。

2.2.4 伽马蜡烷

由于寒武系-下奥陶统生油岩的发育模式为黑海模式, 水体分层明显, 表层水体高生物产率, 底层水体强还原, 有利于有机质的保存, 因而烃源岩的伽马蜡烷含量高, 而中、上奥陶统烃源岩的发育模式为西非大陆架模式, 上升流的作用带来了丰富的营养性海水, 有利于生物的繁盛, 另一方面使得水体上下混合, 分层不明显, 因而烃源岩中的伽马蜡烷含量低^[22]。由此两套烃源岩生成的原油必然要打上相应的烙印。除 TD2 井稠油外, 轮南、

塔河油田稠油 $G/C_{30}H$ 比值低, 与中、上奥陶统烃源岩的比值相似。

2.3 混源油配比实验

为了探讨寒武系烃源岩对原油的贡献, 进行了实验室原油配比实验研究。配比的实验基础是 TD2 井寒武系原油在生物标志物组成上明显不同于 YW2 井原油和 LN1 井稠油, 与寒武系烃源岩在分子标志物上有较好的可比性, 而 YW2 井原油和 LN1 井稠油与中、上奥陶统烃源岩有较好的可比性。

在生物标志物绝对浓度上, TD2 井稠油与 YW2, LN1 井稠油存在一定的差异。每克稠油中伽马蜡烷含量, TD2 井 99 μg , 而 YW2, LN1 井稠油只有 7 μg 和 14 μg 。甾烷绝对含量上, 虽然 TD2 井 C_{28} 甾烷的绝对含量与 YW2, LN1 井稠油没有明显的差别, 但其 C_{27} , C_{29} 甾烷含量仅为 YW2 井原油及 LN1 井稠油的二分之一, 因而其 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷总量低于 YW2 井原油和 LN1 井稠油。甲藻甾烷、4-甲基-24-乙基胆甾烷、三芳甲藻甾烷的含量也明显不同, TD2 井的每克稠油中, 上述化合物的绝对含量分别为 18, 30, 25 μg , YW2 井上述化合物含量均检

测不到, LN1 井的每克稠油中, 上述化合物为 0, 10, 0 μg 。

图 5 显示了 YW2 井和 TD2 井混源油配比实验部分参数随 TD2 井稠油比例的变化, 总体而言, 随 TD2 井原油所占比例的增加, $G/C_{30}H$ 比值、 C_{28}/C_{29} 甾烷比值、甲藻甾烷含量、4-甲基-24-乙基胆甾烷含量均有所增加。值得注意的是, YW2 井原油若混入 25% 的寒武系生源的原油, $G/C_{30}H$ 比值就会从 0.03 增加到 0.18, 每克原油中的甲藻甾烷绝对含量、4-甲基-24-乙基胆甾烷绝对含量会从 0 增加到 6 μg , 20 μg , 体现了寒武系源岩的特征。LN1 井与 TD2 井的配比实验也表现了相同的变化趋势。究其原因乃是由于中、上奥陶统生油岩及其生成的原油伽马蜡烷、甲藻甾烷、4-甲基-24-乙基胆甾烷及其芳构化甾烷均较低, 很低比例的寒武系原油的混入均会导致寒武系特征的出现。而现今轮南、塔河稠油找不到寒武系生源的分子标志物, 因而可以认为, 轮南、塔河稠油主力烃源岩来自中、上奥陶统烃源岩, 寒武系烃源岩的贡献很小。将原油中的生物标志物归因于中、上奥陶统的污染证据不足。

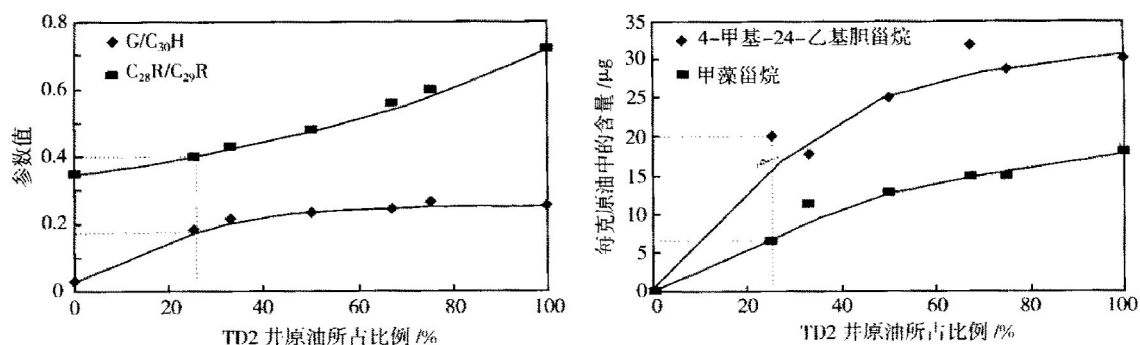


图 5 原油配比实验中部分参数随 TD2 井原油含量的变化

Fig. 5 Variation of some parameters with percentage of TD2 well's crude oil in match experiment

2.4 沥青质钨离子催化氧化实验

轮南、塔河稠油具有两期充注历史, 早期的原油遭受生物降解, 后期又有一次石油注入, 稠油实际上是两期石油充注的混合油。因而稠油中仍有可能具有寒武系生源的特点, 只是其表现形式为非烃和沥青质。为此, 对轮南、塔河稠油及 TD2 井稠油高分子量部分——沥青质进行了钨离子催化氧化实验(RICO)。该方法具有如下特点: (1) 反应速度较快而且比较温和; (2) 反应具有较好的选择

性, 具有只对芳香碳结构选择性氧化, 而不破坏链烷单元和环烷单元的完整性; (3) 氧化产物的副反应和二次反应较少^[23]。

不考虑 C_{16} , C_{18} 酸的异常高值, 轮南、塔河稠油沥青质 RICO 产物有机相一元酸分布基本呈单峰形。碳数分布范围为 $C_6 \sim C_{33}$ 左右, 主峰一般在 $C_9 \sim C_{11}$ 之间; 而 TD2 井源油沥青质 RICO 产物有机相一元酸分布范围为 $C_6 \sim C_{34}$, 主峰碳移至 $C_{14} \sim C_{15}$, 在 C_9 出现一次主峰, 呈现“双峰型”的分布

模式。

轮南、塔河稠油沥青质 RICO 产物中有机相一元酸的 C_{21}/C_{22} 比值大多大于 10, $(C_{21} + C_{22})/(C_{28} + C_{29})$ 大多大于 5, 表明在沥青质 RICO 产物中低碳数的正构一元酸占绝对优势, 而 TD2 井 C_{21}/C_{22} 为 6.9, 是本研究中塔里木原油沥青质样品比值最低的, 表明其含有较高比例的高碳数一元脂肪酸。

轮南、塔河油田稠油, 一元酸分布基本随碳数的增加, 相对丰度逐渐减少, 不显示任何奇偶优势, CPI 为 0.97~1.01, TD2 原油沥青质 RICO 产物一元酸在 $> C_{20}$ 部分 CPI 值最低, 为 0.85。

轮南、塔河油田稠油每克沥青质 RICO 反应产物正构一元酸含量分布范围在 1 483~2 767 μg , 大

于 C_{12} 的正构一元酸酯在含量上没有太大的差别, 分布范围在 840~1 435 μg 。TD2 井稠油每克沥青质 RICO 产物中一元酸酯含量较高, 为 4 303 μg , 大于 C_{12} 一元酸酯的含量为 3 717 μg 。

轮南、塔河油田稠油沥青质 RICO 产物中, 其甾烷酸(甲酯)的分布呈现出 $C_{30} > C_{28} > C_{29}$ 的分布, $C_{29}R/C_{30}R$ 甾烷羧酸比值在 0.31~0.44, 而 TD2 井稠油沥青质甾烷酸(甲酯)组成上则呈现 $C_{28} > C_{30} > C_{29}$ 的分布, $C_{29}R/C_{30}R$ 甾烷羧酸的比值为 0.79。轮南、塔河油田稠油在 4-甲基甾烷酸呈现 $4M-C_{30} \gg 4M-C_{28} > 4M-C_{29}$ 的分布面貌, 而 TD2 井 4-甲基甾烷酸呈现 $4M-C_{28} > 4M-C_{30} > 4M-C_{29}$ 的分布面貌(图 6)。

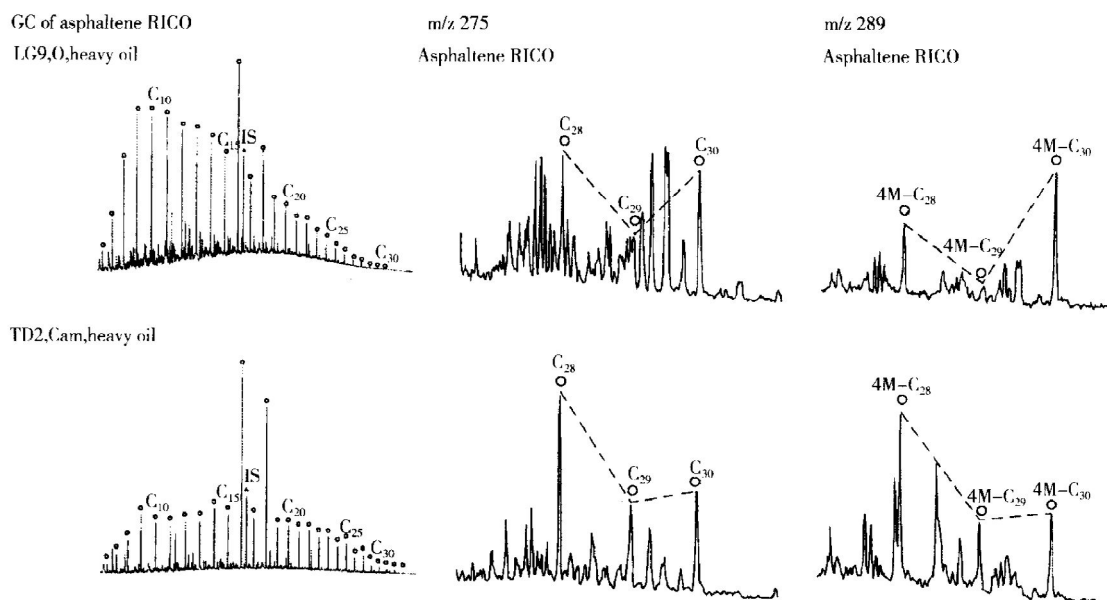


图 6 原油沥青质 RICO 产物一元酸色谱图、甾烷酸及 4-甲基甾烷酸质谱图

Fig. 6 Chromatogram of monoacid and mass spectrogram of sterane acid and 4-methyl sterane acid of RICO products of asphaltenes in crude oil

沥青质 RICO 产物一元酸和生标酸存在的差异表明轮南、塔河稠油中高分子量部分——沥青质来源也不同于 TD2 井稠油。若我们承认 TD2 井为寒武系生源的原油, 那么轮南、塔河油田的稠油来源应为中、上奥陶统, 因为两者之间不论是饱和烃、芳烃, 还是沥青质均存在很大的差异, 同为生物降解原油, 如此的差异只能归因于其生源不同, 即轮南、塔河地区两次成藏所对应的烃源岩可能为中、上奥陶统。

3 结论

(1) 轮南、塔河稠油饱和烃中含有 25-降藿烷,

但正构烷烃分布完整, 基线呈不同程度抬升, 稠油经历了两期成藏过程。

(2) 轮南、塔河稠油具有三环萜烷含量高、 C_{24} 四环萜烷含量低、伽马蜡烷含量低、 C_{35} 藿烷 $> C_{34}$ 藿烷、 C_{28} 甾烷含量低、甲藻甾烷、4-甲基-24-乙基胆甾烷及其芳构化甾烷含量低、24-降胆甾烷含量低, 油源对比表明轮南、塔河稠油源于中、上奥陶统烃源岩。

(3) 原油配比实验表明, 将 TD2 井典型寒武系原油与 LN1 井稠油、YW2 井奥陶系原油配比, 只要原油中混入了 25% 的 TD2 井原油, 混源油也会呈现寒武系生源的特点, 进一步证实寒武系生成的

原油并没有大规模混入轮南、塔河油藏中。

(4) 轮南、塔河稠油沥青质 RICO 产物具有相似的一元酸酯、甾烷酸、4-甲基甾烷酸分布, 表明其油源相同。而 TD2 井原油沥青质 RICO 产物一元酸分布、甾烷酸、4-甲基甾烷酸分布与轮南、塔河稠油不同, 进一步揭示其油源不同: 即轮南、塔河稠油来源于中、上奥陶统。

参 考 文 献

- 康玉柱, 张希明, 康志宏, 等. 中国新疆油气分布地质特征及资源评价[M]. 乌鲁木齐: 新疆科技卫生出版社, 2000. 1~ 50
- Sun Yongge, Xu Shiping, Lu Hong, et al. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(6): 629~ 634
- 张水昌, Moldowan J M, Li Maowen, 等. 分子化石在寒武—前寒武纪地层中的异常分布及其生物学意义[J]. *中国科学(D 辑)*, 2001, 31(4): 299~ 304
- Zhang S C, Hanson D G, Liang D G, et al. Paleozoic oil-source rock correlations in the Tarim Basin, NW China[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(4): 273~ 286
- 张水昌, 王飞宇, 张宝民, 等. 塔里木盆地中上奥陶统油源层地球化学研究[J]. *石油学报*, 2000, 21(6): 23~ 28
- 张水昌. 运移分馏作用: 凝析油和蜡质油形成的一种重要机制[J]. *科学通报*, 2000, 45(6): 667~ 670
- 张水昌, 张宝民, 王飞宇, 等. 塔里木盆地两套海相有效烃源层——I. 有机质性质、发育环境及控制因素[J]. *自然科学进展*, 2001, 11(3): 261~ 268
- 朱军, 李术元, 郭绍辉. 生物降解原油的新方法[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(1): 1~ 5
- 徐冠军, 张大江, 王培荣. 用沥青质中生物标志化合物判识生物降解油的油源[J]. *科学通报*, 2003, 48(4): 400~ 404
- Peter K E, Moldowan J M. The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. New Sersey: Prentice Hall, 1993
- Wolff G A, Lamb N A, Maxwell J R. The origin and fate of 4-methyl steroid hydrocarbons I: 4-methyl steranes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 335~ 342
- Volkman J K, Kearney P, Jeffrey S W. A new source of 4-methyl and 5a(H)-stanols in sediments: pyrmnesiophyte microalgae of the genus *pavlova*[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15: 489~ 497
- Withers N. Dinoflagellate sterols[A]. In: Taylor F J R. The biology of dinoflagellate [C]. Oxford, United Kingdom: Blackwell Scientific, 1987. 316~ 359
- Robinson N, Eglinton G, Brassell S C. Dinoflagellate origin for sedimentary 4-methylsteroids and 5a(H)-stanols[J]. *Nature*, 1984, 308(5958): 439~ 441
- Summons R E. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(11): 3075~ 3082
- Moldowan J M, Dahl J, Jacobson S R, et al. Chemostratigraphic reconstruction of biofacies: molecular evidence linking cyst-forming dinoflagellates with pre-Triassic ancestors[J]. *Geology*, 1996, 24(2): 159~ 162
- Moldowan J M, Talyzina N M. Biogeochemical evidence for dinoflagellate ancestors in the Early Cambrian[J]. *Science*, 1998, 281(16): 1168~ 1170
- 边立曾, 张水昌, 张宝民, 等. 似球状沟鞭藻化石重新解释早、中寒武世甲藻甾烷的来源[J]. *科学通报*, 2000, 45(23): 2554~ 2558
- Holba A G, Dzou L I P, Masterson W D, et al. Application of 24-norcholestanes for constraining the age of petroleum[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5~ 7): 1269~ 1283
- Gramham P J, Wakefield L L. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rocks derived crude oils through geological time[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 12(1): 61~ 73
- Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. *AAPG Bull*, 1985, 69: 1255~ 1268
- 王飞宇, 边立曾, 张水昌, 等. 塔里木盆地奥陶系海相源岩中两类生烃母质[J]. *中国科学(D 辑)*, 2001, 31: 96~ 102
- Peng P, Fu J, Sheng G, et al. Ruthenium ion catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution[J]. *Energy and Fuel*, 1999, 13(2): 266~ 277
- Howell D G, Bird K J, Cunningham R D. Compression tectonics point to more gas reserves[J]. *World Oil*, 1992, 213(6): 117~ 120
- 付广, 薛永超, 杨勉. 异常高压对油气藏形成和保存的影响[J]. *新疆石油地质*, 1999, 20(5): 379~ 382
- 华宝钦. 构造应力场、地震泵和油气运移[J]. *沉积学报*, 1995, 13(2): 77~ 85
- 张义刚, 章复康, 胡惕麟. 天然气的生成聚集和保存[M]. 南京: 河海大学出版社, 1991. 1~ 30
- 戴少武, 贺自爱, 王津义, 等. 整体封存箱的内涵[J]. *石油与天然气地质*, 2002, 23(2): 107~ 126
- 周新源. 前陆盆地油气分布规律[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002. 220~ 240
- 邓祖佑, 王少昌, 姜正龙, 等. 天然气盖层的突破压力[J]. *石油与天然气地质*, 2000, 21(2): 136~ 138
- 赵新民, 李国平, 王树寅, 等. 欠压实带与超压带的测井识别[J]. *石油与天然气地质*, 2002, 23(1): 63~ 66
- 李玉喜, 庞雄奇, 姜振学. 应力、应变与构造超压关系及构造超压控制因素分析[J]. *地球科学*, 2003, 28(2): 179~ 184

(上接第 20 页)