

文章编号: 0253-9985(2001)03-0207-03

中国不同沉积环境的氮同位素特征*

陈传平, 梅博文

(江汉石油学院, 湖北荆州 434102)

摘要: 中国不同沉积环境部分原油和干酪根的氮同位素实验分析结果表明, 氮同位素与沉积环境有较好的对应关系: 淡水环境原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 大致在 0.3% ~ 0.6% 之间; 咸水和半咸水环境中形成的沉积有机质氮同位素比值最重, $\delta^{15}\text{N}$ 普遍在 1% 以上; 而古生代海相碳酸盐岩中有机质及由此生成的原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 接近 0 或小于 0。

关键词: 原油; 氮同位素; 硫酸消煮法; 沉积环境; 中国

第一作者简介: 陈传平, 男, 44 岁, 副教授, 化学化工及地球化学

中图分类号: P597

文献标识码: A

氮是原油和沉积有机质中的主要元素之一, 根据石油有机成因说, 氮的来源主要为生物物质中的蛋白质、核糖以及色素等^[1]。理论上, 沉积物中不同输入的生物物质, 其氮同位素比值是有差异的, 早期的成岩作用, 微生物对有机质的分解作用会进一步引起氮同位素的分馏^[2,3]。分析和测定这些比值, 有可能指示不同沉积物的来源及其沉积环境。

沉积物有机质中的氮同位素比值曾被用作油源对比参数^[4]及区分沉积物中不同类型有机质(陆相、海相)^[5~7]的指标。本文对中国不同沉积盆地的部分原油和干酪根进行了氮同位素样品的制备及测定, 并利用这些比值对原始沉积环境进行了初步研究。

1 分析方法

长期以来, 相对于原油中其它元素(C, H, O, S)而言, 氮同位素地球化学研究始终是一个较冷僻的领域, 在国内几乎属于空白。究其原因, 主要是原油中含氮量极低, 氮同位素样品制备困难, 技术难度大。直到 1995 年, 世界上还没有几例成功的原油氮同位素分析^[8]。

笔者对目前常用的 Dumas 及其近似干燃烧法和 Kjeldahl 硫酸消煮法^[9]进行了反复对比试验, 选用 Kjeldahl 法制备原油和干酪根氮同位素样品

并测定其比值, 用辽河油田冷 35 井正常原油进行 5 次平行制备试验, 氮同位素比值测定平均值为 0.404%, 绝对偏差最小为 -0.017, 最大为 0.030, 所分析的样品获得了较好的重现性和精密度。其它样品的平行分析也获得较好的重现性。

氮同位素质谱的测定由美国 F-MAT251 型质谱计完成。消煮操作采用 Bremner^[10]和曹亚澄^[11]叙述的方法。

2 结果与讨论

2.1 古代陆相环境

样品采自辽河油田西部早第三系沙河街组第四(简称沙四段)和第三(简称沙三段)两个层段, 这两套生油岩的沉积环境及原油特征已进行过详细研究^{*}, 沙四段为半封闭的湖湾-浅湖咸水和半咸水环境, 沙三段以淡水沉积为主。沙三段淡水沉积环境形成的干酪根及由此生成的原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 较轻, 大致在 0.3% ~ 0.5% 左右(表 1); 而沙四段咸

表 1 辽河油田淡水环境的氮同位素值

Table 1 Nitrogen isotopic value in fresh water environment in Laohe Oilfields

样号	类型	井号	层位	深度/m	$\delta^{15}\text{N}/\%$
1	干酪根	Lei37	Es ₃	2 165	0.275
2	原油	Len35	Es ₃	3 126.4	0.404
3	原油	Len75	Es ₃	3 066.5	0.441
4	原油	Len118	Es ₃	2 370.6	0.422

水和半咸水沉积环境形成的干酪根和原油 $\delta^{15}\text{N}$ 普遍较重, 通常在 1% 以上, 有些甚至接近 1.5%(表 2)。

* 国家自然科学基金项目(49673181)资助

** 梅博文: 辽河盆地西部凹陷冷东地区稠油成因与特征分析(内部报告), 1994

收稿日期: 2001-03-10

表 2 辽河油田半咸水-咸水环境的氮同位素值
Table 2 $\delta^{15}\text{N}$ value in salt-brackish water environment
in Liaohe Oilfields

样号	类型	井号	层位	深度/m	$\delta^{15}\text{N}/\%$
1	干酪根	Lei37	E _{s4}	2 665	0.750
2	原油	Lei53	E _{s4}	2 829	1.049
3	原油	Lei39	E _{s4}	2 388.3	1.288
4	原油	Lei39	E _{s4}	不详	1.241

陆相淡水和咸水、半咸水沉积环境形成的沉积有机质及其原油的氮同位素比值对中国东部大多数沉积盆地有着普遍的代表性。如:胜利油田沙河街组淡水沉积环境下的 14 个原油样品, $\delta^{15}\text{N}$ 分布在 0.236%~0.611% 之间, 平均为 0.508%, 大港油田明化镇组和馆陶组的 7 个原油样品, $\delta^{15}\text{N}$ 平均为 0.327%; 而江汉油田和江苏油田典型盐湖相环境形成的原油或沥青氮同位素比值绝大多数都超过 1%, 最高为 1.712%。

2.2 古生代海相环境

选取塔里木盆地不同时代和不同岩性的 5 个干酪根进行了氮同位素样品制备及其比值测定, 其中寒武系和奥陶系样品为碳酸盐岩, 另外样品为泥岩。测试结果反映塔里木海相环境的氮同位素值明显低于陆相环境, 其比值接近于 0, 且有时代越老, 氮同位素比值越轻的趋势, 尤其是寒武系的源岩样品, 氮同位素比值为负值(表 3)。

表 3 塔里木盆地海相干酪根氮同位素值
Table 3 $\delta^{15}\text{N}$ value of marine kerogen in Tarim Basin

样号	井号	层位	$\delta^{15}\text{N}/\%$
1	方 1	-C	-0.048
2	TZ23	O	0.175
3	TZ10	C	0.141
4	LX2	T	0.381
5	依南 2	J	0.330

值得注意的是, 塔北和塔中隆起带的海相原油氮同位素比值大部分都处于小于 0 到接近 0 的范围; 而库车地区前陆盆地中生成的陆相原油, 大宛 101 井的两个样品 $\delta^{15}\text{N}$ 大于 0, 牙哈构造带第三系的样品, $\delta^{15}\text{N}$ 明显高于其它地区的样品, 大多接近或高于 1.0%(表 4)。

此外, 所分析的 YH5 井中唯一一个奥陶系的原油样品, $\delta^{15}\text{N}$ 明显低于同一井上覆层段的原油而更接近其他地区原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 。这一结果是否暗示

该地区有着两种类型的油源, 而不同油源的原油在油藏中发生了部分混合而导致了上述现象的产生? 因此, 有必要对整个塔里木盆地的原油和生油岩进行氮同位素系统测定, 从而为确定整个盆地不同地区的油源及其相互关系提供有说服力的佐证。

表 4 塔里木盆地原油氮同位素值
Table 4 $\delta^{15}\text{N}$ value of crude oil in Tarim Basin

样号	井号	深度/(m)	层位	$\delta^{15}\text{N}/\%$
1	LN18	4 373	J	-0.184
2	LN18	4 710	不详	-0.170
3	LN1	5 035	O	-0.383
4	LN101	4 765	T	0.064
5	TZ10	3 726	C	-0.113
6	TZ10	4 616.3	O	-0.236
7	TC1	4 002	O	0.047
8	DW101	1 589.5	N	0.176
9	DW101	2 585	N	0.132
10	YH1	5 459	E	1.811
11	YH401	5 067	E	0.927
12	YH5	5 154	E	0.669
13	YH5	5 744	O	0.277
14	YH6	5 167	E	1.255

3 结语

由原油和干酪根的氮同位素比值可判断出 3 类不同的沉积环境: (1) 淡水沉积环境原油的 $\delta^{15}\text{N}$ 较轻, 大致在 0.3%~0.6% 之间; (2) 咸水和半咸水沉积环境中形成的沉积有机质氮同位素最重, 普遍在 1.0% 以上; (3) 古生代海相碳酸盐岩中有机质及由此生成的原油 $\delta^{15}\text{N}$ 接近 0 或小于 0。

海相碳酸盐岩中有机质及所生成原油的氮同位素比值低的原因, 是由于古生代的大气中氮同位素值本身较低, 还是由于其沉积环境不同造成的, 目前尚不清楚, 有待进一步研究。

致谢 中国科学院南京土壤研究所测定了文中所有样品的氮同位素; 张水昌博士和朱扬明博士提供了部分样品; 本文完成过程中, 得到了包建平博士和侯读杰博士的指导, 在此一并表示诚挚的感谢。

参 考 文 献

1 Tissot B P, Welte D H. 石油形成与分布[M]. 徐永元, 徐谦, 郝石生, 等译. 北京: 石油工业出版社, 1989

2 Waples D W, Sloan J R. Carbon and nitrogen diagenesis in deep sea sediments[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1980, 44: 1 463~ 1 470

3 Macko S A, Estep M L F. Microbial alteration of stable nitrogen and carbon isotopic compositions of organic matter[J]. Org Geochem, 1984, 6: 782~ 790

- 4 Reed W E, Kaplan I R. The chemistry of marine petroleum seeps[J]. J Geochim Expl, 1977, 7: 255~ 293
- 5 Peters K E, Sweeney R E, Kaplan I R. Correlation of carbon and nitrogen stable isotopic ratios in sedimentary organic matter [J]. Limnol Oceanogr, 1978, 22: 598~ 604
- 6 Sweeney R E, Kaplan I R. Natural abundances of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen[J]. Mar Chem, 1980, 9: 81~ 94
- 7 Rigby D, Batts B D. The isotopic composition of nitrogen in Australian coals and oil shales[J]. Chem Geol(Isotope Geosci Sec), 1986, 58: 273~ 282
- 8 Williams L B, Ferrell Jr R E, Hutcheon I, et al. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 765~ 779
- 9 Nevins J L, Altabet A, McCarthy J J. Nitrogen isotope ratio analysis of small samples: sample preparation and calibration[J]. Anal Chem, 1985, 57: 2 143~ 2 145
- 10 Bremner B R. 土壤氮素分析法[J]. 曹亚澄, 译. 北京: 农业出版社, 1981
- 11 曹亚澄, 孙国庆, 施书莲. 土壤中不同氮组分的 $\delta^{15}\text{N}$ 质谱测定法[J]. 土壤通报, 1993, 24(2) : 87~ 90

CHARACTERISTICS OF NITROGEN ISOTOPE IN DIFFERENT DEPOSITONAL ENVIRONMENTS IN CHINA

Chen Chuanping Mei Bowen

(Jiangnan Petroleum Institute, Jingzhou, Hubei)

Abstract: The test results of nitrogen isotopic samples of several crude oils and kerogens in China's different depositional environments suggest that nitrogen isotope is related to depositional environment. The $\delta^{15}\text{N}$ of oils formed in fresh water environment is about 0.3% ~ 0.6%; the $\delta^{15}\text{N}$ ratios of deposits in salt and brackish waters are the heaviest, $\delta^{15}\text{N}$ is generally above 1.0%; whereas that in Paleozoic marine carbonate rock and the oil from it is below 0 or less than 0.

Key words: crude oil; nitrogen isotope; Kjeldahl method; depositional environment; China

(上接第 202 页)

redistributed hydrocarbon source but not proto-type basins; 2. the principal pool forming models should be early stage accumulation-late stage pool forming and late stage accumulation-late stage pool forming two kinds; 3. the property of hydrocarbon high evolution grade and late pool forming has determined that gas exploration should be taken as the main target in South China; 4. the quality of late-stage reformed and entire sealing system is the key of pool forming and preservation; 5. the exploration of natural gas in South China must insist on the main target horizons and give consideration to other possible gas-bearing beds; must insist on the exploration thinking of "secondary hydrocarbon generation, multi-bed reservoiring and entire sealing" due to its property of multiple reservoir beds and multiple reservoir types.

Key Words: Oil and gas; exploration thinking; dynamic pool-forming; sealing system; South China