

原油碳硫氢稳定同位素的研究

范 璞

(中国科学院兰州地质研究所)

G.E. Claypool

(美国联邦地质调查所)

一、前 言

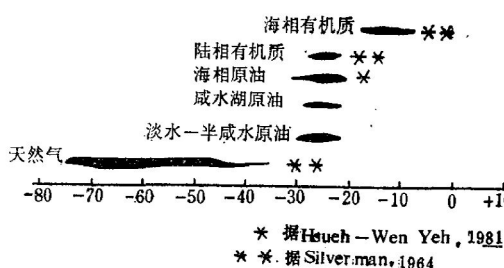
石油的主要元素为碳和氢,其次为氮、硫、氧。研究这些元素的稳定同位素,对于认识石油的形成与演化有重要意义。这方面的研究报道已比较多^[1,5,7-10]。本文对不同沉积环境下形成的原油及其饱和烃组分和芳烃组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 δD 进行了研究,分析工作是在美国联邦地质调查所完成的。

二、碳的稳定同位素

^{12}C 和 ^{13}C 为碳的稳定同位素,占生物界碳的重量的99.99%以上。应用原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,可以研究原油的生物来源和生油岩的沉积环境。

1. 原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

海相有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比陆相有机质高(图1)。一般海相原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值也比陆相原油高,但我们研究的陆相原油,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值却分布在“海相原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-23.1‰至-32.5‰)”^[6]的范围之内(咸水湖原油较淡水—半咸水湖原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值高)。



* 据Hsueh-Wen Yeh, 1981
** 据Silverman, 1964

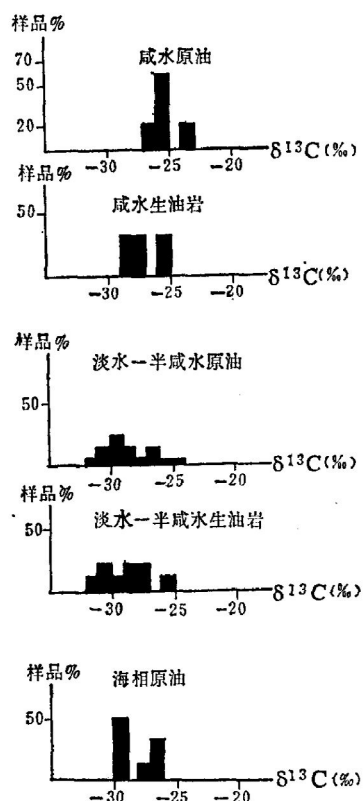
图 1

我们研究的咸水湖原油饱和烃,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值高于淡水—半咸水湖原油饱和烃

表 1 原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值

沉积环境	范 围 (‰)	平均值 (‰)
咸水湖	-24.70至-28.30	-25.86
淡水—半咸水湖	-24.61至-29.60	-27.49

(图2)。所研究的海相原油样品(采自台湾和印度尼西亚),经色谱-质谱鉴定,成熟度较高,其生油母质中含有陆源有机质,故 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低。国外对墨西哥湾泻湖近代沉积物中有机质的研究表明,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值从-20.1‰变化到-23.9‰(Botello, 1980),与我

图2 饱和烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值

们所分析的咸水湖原油相似,可能反映咸水生物富含 ^{13}C 。

2. 原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值和生油岩 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系

各地区原油及生油岩饱和烃和芳香烃组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值列于表2、3。

同一地区的原油,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值相近,差值一般为1‰,很少超过2‰。生油岩饱和烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值一般低于原油2‰左右,仅个别样品差值较大。高蜡原油(泌阳盆地)的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较低,主要反映陆源有机母质的特征。

3. 原油各组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的关系

原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值与其饱和烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的关系见图3,一般地说,饱和烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于原油约1‰。原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值与芳香烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间的关系见图4,一般原油样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低于同一样品的芳香烃大约1‰。饱和烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值与芳香烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差值较大,最大者可达3‰左右(图5)。原油不同组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值不相同,可能反映了 ^{13}C 和 ^{12}C 在石油形成过程中的分馏效应。

4. 成熟度对原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

成熟度对原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响较小。我们为了消除油母质类型对 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响,采用原油饱和烃和芳香烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值表示成熟度。所选择的两个剖面(图6)表

表 2

样品编号	原油			饱和烃 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	芳香烃 $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	时代	地区
	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$				
J-1	-24.70	-148	—	-25.35	-24.46	始新世	江汉盆地
J-2	-25.60	-145	+12.30	-26.00	-25.02		
J-3	-25.40	-144	+11.11	-25.76	-25.09		
J-4	-28.30	-98	+1.00	-28.62	-26.95		
N-1	-28.40	-161	—	-29.09	-27.63	始新世	泌阳盆地
N-2	-28.80	-148	+17.02	-28.97	-27.77		
N-3	-29.40	-149	—	-29.64	-28.20		
N-4	-27.70	-151	+10.67	-27.90	-25.89		
B-1	-27.80	-147	—	-28.51	-25.34	晚侏罗世	版石盆地
Q-2	-25.30	-142	+5.87	-25.27	-24.19	渐新世	柴达木
H-1	-25.30	-147	+9.09	-25.43	-24.83	始新世	华北盆地
H-2	-25.80	-142	+11.18	-26.17	-25.75		
P-2	-24.61	-140	+10.40	-24.93	-23.52	始新世	北部湾
P-3	-29.60	-137	+4.51	-30.12	-28.60		
T-3	—	—	+6.00	-26.96	-25.62	中新世	台湾
Ind	—	—	+3.95	-29.33	-27.37	中新世	印度尼西亚

表 3

样 品 编 号	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		时 代	地 区	备 注
	饱 和 烃	芳 香 烃			
Q-1	-23.87	-22.05	渐新世	柴达木	原 油
P-1	-26.45	-26.33	始新世	北部湾	原 油
H-3	-28.21	—	始新世	华北盆地	生 油 岩
H-4	-28.26	—			
H-5	-25.40	—			
H-6	-30.82	—			
H-7	-27.45	—			
H-8	-25.79	—			
J-5	-28.01	—	始新世	江汉盆地	生 油 岩
J-6	-27.15	—			
N-5	-29.19	—	始新世	泌阳盆地	生 油 岩
N-6	-28.88	—			
B-2	-30.25	—	晚侏罗世	版石盆地	生 油 岩
B-3	-31.09	—			
T-1	-26.75	-24.63	中新世	台 湾	原 油
T-2	-29.03	-25.66			
T-4	-27.48	-24.39			
S-1	-29.75	-26.97	中新世	印度尼西亚 萨马	原 油
M-1	-33.81	-32.40	中新世	马尔加什	原 油
Su-1	-30.11	-28.49	中新世	苏 丹	原 油
E-1	-29.97	-28.11	渐新世	美国 内华达	原 油
R-1	—	-25.75	第三纪	美国 尤恩塔	原 油
B-1	-32.89	-29.05	始新世		

明，随着埋藏深度的增加，饱和烃与芳香烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 差值增大。在同一地区同一油源的情况下，成熟过程中芳香烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较小，而饱和烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化较显著，所以二者之差较好地反映了原油的成熟程度。

5. 生物降解对原油 $\delta^{13}\text{C}$ 值的影响

马尔加什原油，经色谱-质谱鉴定，被确认为生物降解的原油。该原油饱和烃和芳香烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -33.81‰ 和 -32.40‰，都很低。这反映原油经氧化和细菌降解， ^{13}C 相对减少，使得 ^{12}C 相对富集。

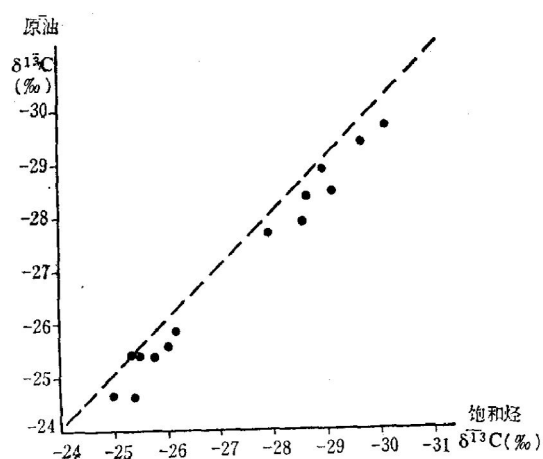


图 3

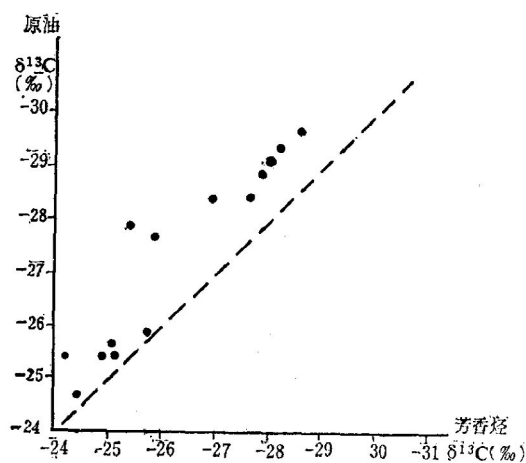


图 4

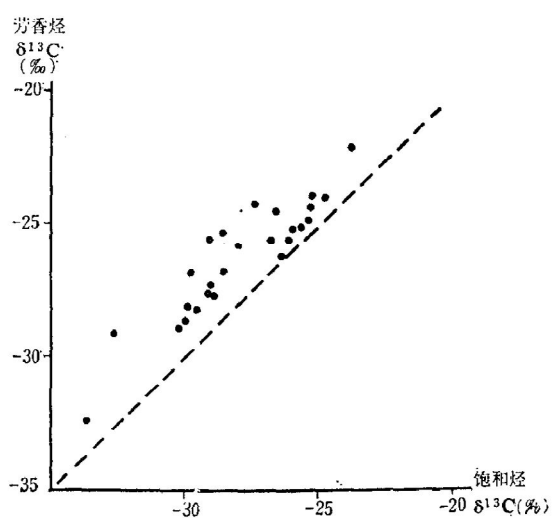


图 5

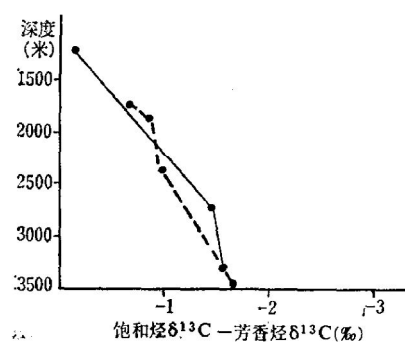


图 6

三、氢的稳定同位素

我们所研究的陆相原油, δD 值从 -98% 至 -161% (表 2), 但绝大多数样品分布在 -137% 至 -151% 范围内。原油 δD 值主要反映有机母质的特征。图 7 显示出陆相有机质类脂物的 δD 值比海相有机质类脂物低。我们分析的陆相原油, δD 值分布在图 7 所示海相原油 δD 值的范围之内。但不同环境下形成的原油, δD 值有所差别。从表 4 可知, 咸水湖原油的 δD 平均值高于淡水—半咸水原油。

同一地区原油的 δD 值相近。如泌阳盆地原油, δD 值从 -148% 至 -161% , 比较低, 反映陆源有机母质所形成的高蜡原油的特征。

图 8 清楚地显出, 点群分布在一个窄的范围内, δD 值随着 $\delta^{13}C$ 值的降低而降低。个别样品 (图中打 $\times$ 号者) 是成熟度高的原油, 偏离变化区域较远。

从 3 个地区原油 δD 值与埋藏深度的关系 (图 9) 可以看出, 随着埋藏深度的增加,

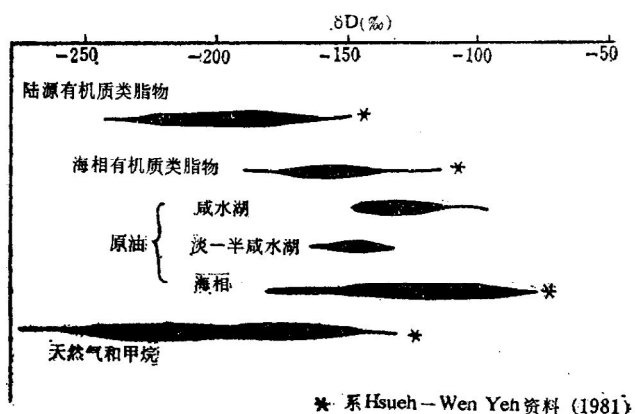


图 7

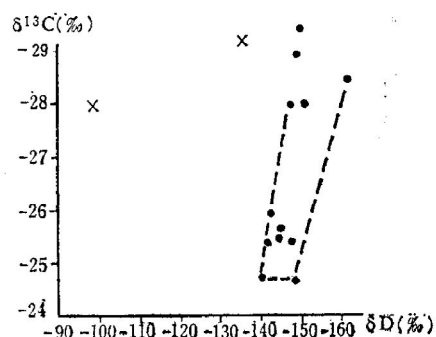


图 8

表 4 原油的 δD 值

沉积环境	范 围 (‰)	平 均 值 (‰)
咸 水 湖	-148 至 -98	-135.40
淡水—半咸水湖	-161 至 -137	-146.89

δD 值增加。即是说，原油在演化过程中，D 和 H 的分馏作用趋向于相对富集 D。

四、硫的稳定同位素

我们分析的原油，其 $\delta^{34}S$ 值在 +1 至 +17.02‰ 之间。表 5 和图 10 表明，海相原油的硫同位素最轻，咸水湖原油的 $\delta^{34}S$ 平均值小于淡水—半咸水湖原油。一般地说，原油的 $\delta^{34}S$ 值反映沉积环境和生油母质类型，而与原油的硫含量无关。

随着原油 $\delta^{13}C$ 值的增加，原油的 $\delta^{34}S$ 值有降低的趋势。

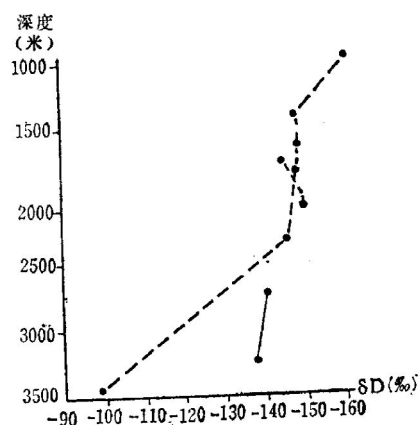
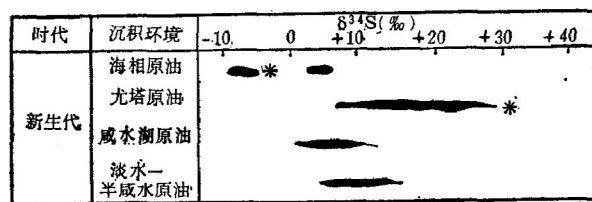


图 9

表 5 原油的 $\delta^{34}S$ 值

沉积环境	范 围 (‰)	平 均 值 (‰)
咸 水 湖	+12.30 至 +1.00	+7.57
淡水—半咸水湖	+17.02 至 +4.51	+10.48
海 相	+6.00 至 +3.95	+4.97

图 11 表示 3 个地区原油随着埋藏深度的增加， $\delta^{34}S$ 值有减小的趋势。这意味着原油在演化过程中富集了 ^{32}S 。



系 H. R. Krouse 资料(1976)

图 10

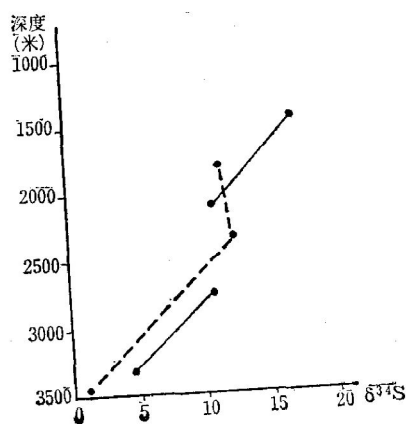


图 11

五、结 语

原油和生油岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、 δD 值和 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 主要反映在一定沉积环境下的原始有机质的特征。同一个盆地在相同条件下形成的原油, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值、 δD 值和 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 变化都不大。因此, 可以利用这 3 个参数进行油源对比。咸水湖原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、 δD 值和 $\delta^{34}\text{S}$ 值都与海相原油相似, 与淡水—半咸水湖原油相比则有差异。演化程度对原油的 $\delta^{13}\text{C}$ 值、 δD 值和 $\delta^{34}\text{S}$ 值都有一定的影响。

(收稿日期 1984 年 3 月 14 日)

参 考 文 献

- [1] Alfonso V. Botello and Enrique F. Mandelli, 1980, Organic carbon isotope ratios of recent sediments from coastal lagoons of the Gulf of Mexico. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 44, pp.557-559.
- [2] 范 璞等, 1980, 陕甘宁盆地古生界油气形成中干酪根的演化。石油与天然气地质, 第1卷, 第1期。
- [3] 范 璞等, 1980, 华北陆台上一个大型沉积盆地古生界油气的形成与演化。地球化学, 第2期, 第148—159页。
- [4] Fan Pu et al., 1980, Formation and migration of continental oil and gas in China (II). *Scientia Sinica*, Vol. XXIII, No. 11, pp.1418-1427.
- [5] Hsueh-wen Yeh et al., 1981, Hydrogen and carbon isotopes of petroleum and related organic matters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 45, pp.753-762.
- [6] Krouse, H. R., 1977, Sulfur isotope studies and their role in petroleum exploration. *Journal of geochemical exploration*, 7, pp.189-211.
- [7] Peters, K. E. et al., 1981, Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments—I; protokerogen. *AAPG Bull.*, No. 4, pp.688-705.
- [8] Silverman, S. R., 1965, Migration and segregation of oil and gas fluids in subsurface environments—A symposium. *AAPG Mem.*, No. 4, pp.53-65.
- [9] ———, 1966, Organic dolomite from point fermin, California. *AM. Mineralogist*, pp.1144-1155.
- [10] ———, 1971, Influence of petroleum origin and transformation on its distribution and redistribution in sedimentary rocks. *Proc. 8th World Petrol. Congr.*, Vol. 2, pp.47-54.

A STUDY OF $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ AND δD OF CRUDE OILS

Fan Pu

George E. Claypool

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica) (U.S. Geological Survey, Denver)

Abstract

The enrichments of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ and δD in crude oils gathered in various places, both in China and abroad, are studied and reported in this paper.

For oils formed in salt lakes, their $\delta^{13}\text{C}$ ranges from -24.70‰ to -28.30‰ , averaging -25.86‰ , $\delta^{34}\text{S}$ from 12.30‰ to 1.00‰ , averaging 7.57‰ , and δD ranges from -148‰ to -98‰ , averaging -135.40‰ . For oils formed in fresh to brackish lakes, $\delta^{13}\text{C}$ ranges from -24.61‰ to -29.60‰ , averaging -27.49‰ , $\delta^{34}\text{S}$ from 17.02‰ to 4.51‰ , averaging 10.48‰ , and δD from -161‰ to -137‰ , averaging -146.89‰ .

The enrichments of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ and δD from salt lake oils and marine oils have some similarities. They are probably reflecting the primary types of organic matter as well as depositional environments, and may be influenced in some extent by the maturity of crude oil.

《中国地质》征订启事

《中国地质》是中华人民共和国地质矿产部主办的综合性机关刊物。宣传党在地质矿产方面的方针政策, 交流政治思想、业务技术、经济管理方面的先进经验, 指导地质工作。编排内容具有方向性、指导性、实用性、知识性。读者对象为大地质工作者, 特别是分队技术负责人、分队长以上各级领导干部。每月十三日出版, 通过邮局公开发行。请速到当地邮局订阅一九八五年度的《中国地质》。

《中国地质》编辑部