

HYDROGEN AND OXYGEN ISOTOPIC COMPOSITION AND GENESIS OF THE GROUND WATER IN JIZHONG DEPRESSION

Sun Shan

(*Changchun College of Geology*)

Xie Jiasheng

(*Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Huabei Oil Field*)

Li Guiru Qiu Chunyi

(*The State Bureau of Seismology*)

Abstract

Achievements in determination of hydrogen and oxygen isotopic composition from stratum and oil field waters of various ages are used in discussing the origin of regional ground waters and their regime of motion. Variation of these isotopes in Jizhong depression have their regularity both in horizontal and vertical directions.

Three aquifers in this paper are discussed. Most of δD and δO^{18} values of Q-N aquifer system are plotted on δD - δO^{18} correlation curve of standard meteoric waters, with only few points shift not far to the right side. In samples, the ion contents, total solids, temperature and δD values are clearly correlated to each other. It is suggested by the author that this system is an admixture of meteoric waters with stratum ones. In E aquifer system, δD and δO^{18} values fall between curves of meteoric waters and SMOW. All values are concentrated in a highly restricted area and are higher than that of Q-N aquifer system. It proves that this kind of stratum waters is an admixture of ancient atmospheric waters with syngenetic depositional water. The Pz-Za aquifer system in "buried hill" traps has relatively stagnant hydrodynamic condition and is in dynamic equilibrium state with lower Tertiary stratum waters, differing from openly circulating ground waters in underlying "buried hill" system.

Every water system is characterized by its own isotopic composition and hydrochemical index.

This study provides some evidences for oil formation, migration, accumulation and preservation in region under consideration.

利用气相色谱资料探讨几种成油生源构成

黄第藩 李晋超*

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

在生油研究中,人们往往根据生油岩抽提物中烷烃的色谱分析资料作出成烃先驱物质,即生源构成的定性判断。一般来说,是把正构烷烃 C_{21} 以下的化合物作为起源于脂肪酸的成分,而把 C_{22} 以上的化合物作为起源于生物蜡的成分。在这方面,现代生物体中脂肪酸的分布特征^[1,2,3]以及Lijmbach的模拟实验结果^[4]等,为这种生源构成分析方法提供了基础。但是在利用烷烃色谱资料作出生源构成的判断时,应该注意到有机质热演化深度对烷烃分布特征的重要影响,同时,在相应生源物的碳数系列的选择上也还值得商榷。本文根据实际资料,试图对这两个问题进行讨论;作为一种尝试,还对岩石中成烃物质的生源构成进行了初步的定量计算。

一、地质和地球化学背景

本文所研究的样品取自柴达木盆地的早2井。该井深6018米。在0—913.5米为第四系,至上新统底部终孔。井底地温高达 198°C 。岩性以灰色钙质泥岩和粉砂质泥岩为主。岩石中碳酸盐含量达20—30%,属半咸水—咸水条件下的浅湖相沉积。沉积速度高达0.5毫米/年,因此有机质保存条件很好。

我们对早2井进行了比较全面的有机地球化学的研究,其概况已有报道^[5]。研究表明,早2井岩石中有机质的丰度很低,有机碳含量仅0.2%左右,氯仿沥青含量一般为0.01—0.02%。干酪根以低氢高氧为特征, H/C 原子比为0.7—0.9, O/C 原子比达0.10—0.16。据生油岩快速评价仪(ROCK—EVAL)的热解分析资料,其氢指数(I_H)仅30—60毫克烃/克有机碳,而氧指数(I_o)达200—300(成熟段)以至600—1500毫克 CO_2 /克有机碳(未成熟段)。在扫描电镜下观察,干酪根中腐殖碎屑(包括木质、木栓质)占优势,而孢子和无定形等组分甚少。可见,早2井干酪根属标准腐殖型。这点也为干酪根的红外光谱资料所证实。

早2井沉积物中的有机质从埋藏开始,到成熟直至高成熟,经历了一个完整的演化序列。在未成熟阶段(井深0—3300米,地温 $126^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$),碳优势指数(CPI,以 C_{24} 至 C_{34} 共11个峰面积计算)大于1.3,轻烃/重烃比值(即 C_{22} 以前/ C_{23} 以后)波动在1左右,姥/植比小于1,表现出明显的植烷优势,反映着盐湖相的地化特征。在成熟阶段(底深至5020米,地温 172°C),碳优势指数变化在1.0—1.3之间,轻烃/重烃比值为1.5左右,

* 参加研究工作的还有周翥虹同志;沥青分析和色谱分析是由王荣光、葛修丽、肖庭荣等同志参与进行的,谨致谢意。

姥/植比大于1,变化在1.0—1.3之间,转变为姥鲛烷优势。在高成熟阶段,碳优势指数小于1,实际上优势已经消失,而轻烃/重烃比值骤然增大,高达15—20,反映着烃类的高温裂解,部分气化,进入了凝析气的演化阶段。

热解、红外光谱和顺磁共振等各项地化资料,在演化上不仅相互对应性很好,而且也表征着各演化阶段的基本特征。

早2井的地层沉积速度快,有机质从沉积埋藏到成熟只经历了短短650万年的时间,至1000万年就业已进入高成熟阶段了。这种快速的自然演化条件与咸水介质的良好保存条件相结合,以及在有机质演化上的连续性和阶段性,为进行岩石中饱和烃生源构成及其演变规律的研究,提供了有利条件。

二、几种有关的成油生源物质碳数分布的基本特征

利用岩石抽提物饱和烃色谱资料对生源构成的判断,主要涉及以下几种生物类脂的成分,其碳数的分布均有一定的范围和特征。

1. 脂肪酸 它是生物脂肪或油脂(甘油三酸脂)分解的产物^[1]。在植物中主要含不饱和脂肪酸、而在动物中则以饱和脂肪酸为特征。无论在高等和低等植物、或在动物中,脂肪酸均以偶碳为主,碳数分布范围几乎都在 C_{12} — C_{22} 之间,而奇碳数和碳二十四以上的脂肪酸含量甚微。在动物、或是在植物中,一般都是以十六碳酸和十八碳酸为主。据世界商品植物油脂统计,在高等植物的油脂中,这两种脂肪酸的含量占总脂肪酸含量的89.3%,其中十八碳酸(油酸和亚油酸等)可达78.3%。在藻类中,这两种脂肪酸占80—100%(绿藻),或70—75%(硅藻和褐藻)。在水产动物中,这两种脂肪酸也占80%左右,且二十和二十二碳脂肪酸的含量也不低^[6]。从这里不难看出,生物体中脂肪酸的分布特征与生油岩 C_{22} 以下轻质直链烷烃的分布是对应的。脂肪酸经过简单的脱羧或加氢脱水(强还原或盐湖环境)就可以转变为相应碳数的脂肪烃。这是轻质脂肪烃的奇偶优势减弱以至消失的主要原因之一,而原有的峰群分布的基本特征仍然保持着。

2. 生物蜡 生物蜡的主要成分是高级饱和脂肪酸与高级一元醇所形成的酯。组成生物蜡的高级酸和醇一般也是偶数碳原子。例如其酸基是软脂酸(C_{16})或虫蜡酸(C_{26}),而醇基是虫蜡醇(C_{26})或蜂蜡醇(C_{30}),它们酯化为蜡。巴西棕榈蜡的主要成分就是虫蜡酸蜂蜡酯($C_{26}H_{51}COOC_{30}H_{61}$)。可见,在生物蜡中含有半个分子的酸和半个分子的醇。它们向脂肪烃的转化条件是一致的。不过,经过酯的水解,产物中有一部分更高碳数(C_{25} — C_{30})的成分。Lijmbach(1975)曾经指出,某些生油岩的有机质正是由陆生植物,主要是由蜡和树脂所提供的。他用巴西棕榈蜡在300°C分别加热64小时和168小时,所生成的正烷烃几乎都在 C_{25} — C_{30} 范围之内。可见,生物蜡至少是生油岩中高碳数正烷烃的主要来源之一。无论经过生物化学作用或是热降解作用都可以产生高碳数直链脂肪烃。

在未成熟的陆相生油岩中,我们常常可以看到在烷烃色谱图上有低碳数和高碳数两个峰群,组成一种双峰型色谱图。看来,这就是前述脂肪酸和生物蜡这两种生源物,在生油岩烷烃色谱碳数分布上的反映。

3. 色素 在生物体众多的色素物质之中,叶绿素、维生素E和 K_1 的植醇($C_{26}H_{50}OH$)

侧链在成烃转化中尤为重要,而 β -胡萝卜素($C_{40}H_{56}$)虽然含有二个类似于植醇的碳骨架,但含氢量太少,形成异构烷烃的机会有限。看来,这些规则的无环萜类,特别是植醇构成了生油岩和石油中类异戊间二烯($(C_5H_8)_n$)烷烃的主要来源。植醇在还原条件下加氢脱水形成植烷,而在氧化条件下失去 CO_2 则变成姥鲛烷($C_{10}H_{16}$)。并且在熟化过程中,它们可进一步转化为 C_{18} 、 C_{16} 、 C_{14} 等低碳数的衍生物。这就是在生油岩中普遍存在的植烷系列。

我们的研究表明,以上三类生源物质的成烃产物,根据生油岩的烷烃色谱图,基本上可以识别出来,并获得近似的定量计算结果。

三、样品和实验方法

这项生源构成的研究,是在早2井系统的色谱分析的基础上进行的。我们利用早2井6个岩心样品和28个岩屑样品(从2米一包砂样中选取岩屑,然后将每150—300米井段的岩屑合并为一个大样),经认真清洗、干燥,排除可能的污染后进行了氯仿抽提,并分离出饱和烃,直接作色谱分析。

色谱分析是在GCHF18·3型(东德)气相色谱仪上进行的。无机共晶盐填充柱,柱长3米,内径4mm。程序升温 $8^{\circ}C/分$,载气: N_2 ,流速为 $80ml/分$,每次的进样量约为 $0.06-0.1ml$ 。

我们从34张色谱中,按前述有机质演化阶段的划分选取4张图谱,分别代表未成熟、近成熟、成熟和高成熟这四个时期岩石中分散饱和烃的组成情况。相对百分组成的定量计算,是按峰面积归一的办法得出的,并且包括链烷烃谱峰基线以下的面积在内。这个面积内所包含的化合物是很复杂的,可能主要是环烷烃,有的来自生物激素(甾类),还有待进一步分辨和研究。所以我们暂时把它笼统地作为来自其它生物类脂的组分,仅对其中部分生物标记化合物进行了研究。

本文所选4块样品,为灰色钙质泥岩或钙质粉砂质泥岩,有机质丰度低,烃含量也只有 $50\pm-110ppm$ 。其它有关岩石分散沥青的分析数据,详见表1。

表1 早2井样品有机地球化学数据表

编号	井深 (米)	有机碳 (%)	氯仿沥青 (%)	烃含量 (ppm)	族组成(%)				饱/芳
					饱和烃	芳烃	胶质	沥青质	
2	605—691	0.13	0.0138	54.6	34.1	5.4	55.9	4.6	6.3
15	2945—3150	0.19	0.0108	45.3	34.3	7.3	47.3	11.2	4.7
22	3952—4100	0.22	0.0152	81.8	40.7	13.1	37.0	9.2	3.1
33	5610—5806	0.18	0.0273	110.7	30.7	9.8	52.9	6.6	3.1

四、几种成油生源构成的分析

我们在早2井有机地球化学的综合研究中,注意到其饱和烃色谱图的峰群分布存在着四个可以相互明显区分开来的系列,其碳数分布范围和特征,恰与前述生物体中相应

物质的分布相对应,从而为辨认这四组烃类的生源构成及其演化性质提供了依据。

图1是早2井第四系氯仿抽提物饱和烃色谱图。它代表了有机质埋藏不久(1—2百万年)沉积物中可溶分散烃的组成情况。这些烃类有少量是从生物体中残留下来的,而主要是在生物化学作用下产生的初级转化烃,因此高碳数部分保留着明显的奇数碳的优势。其生源构成基本上代表了原始分散母质来源的组成情况。

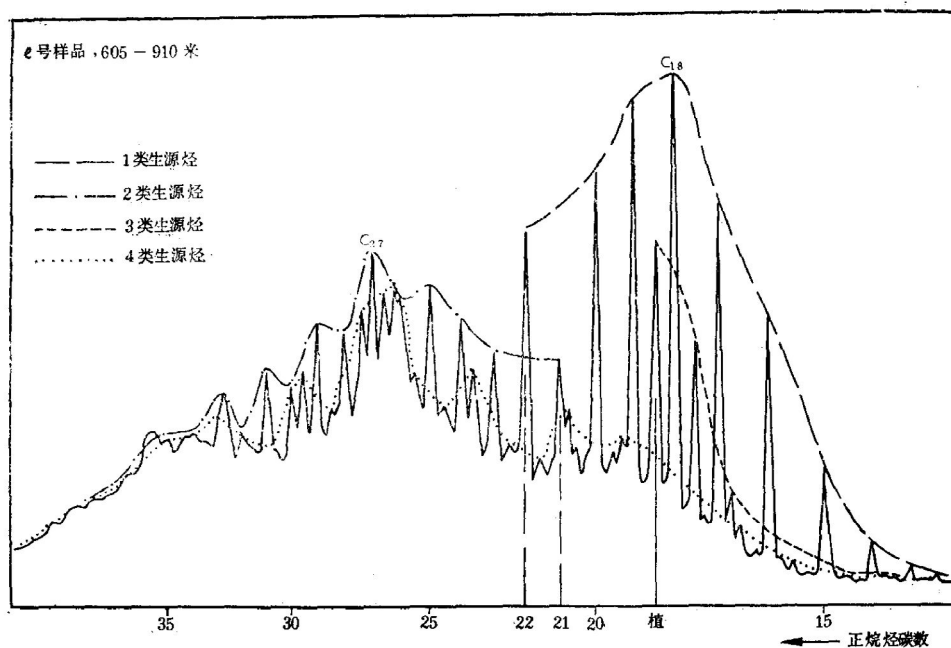


图1 早2井第四系饱和烃色谱图

从图1中,可以明显地区分出四组色谱峰的峰群系列,表征它们主要来源于不同的生源组成。其中,第一组是由 $C_{22}+C_{20}$ 以下低碳数正烷烃组成的系列峰群,主峰为 C_{18} (有少数样品为 C_{17}),恰与生物体中脂肪酸的分布特征相对应,只是后者转变为烷烃而已。前述盐湖相的沉积环境,使这一转化过程以脂肪酸的加氢脱水为主,而脱羧为辅,故所生成的烷烃主峰以保留着偶碳优势为特色。另外,值得注意的是, C_{21} 并不在这个低碳数的峰群系列上,而隶属于高碳数的峰群系列;第二组是由 $C_{21}+C_{23}$ 以上的高碳数正烷烃组成的系列峰群(同样, C_{22} 并不在这个高碳数的峰群中),主峰可以是 C_{27} 、 C_{29} 或 C_{31} ,与生物蜡(如蜂蜡酯等)的酯解产物相对应,也与天然石蜡的碳数分布范围基本相当,而主峰偏高。可见,它主要是来自生物蜡的一组峰群;第三组显然是来自色素的异构烷烃的系列峰群,即主要来自叶绿素等植醇侧链——丙酸叶绿酯的植烷系列(iC_{20} —— iC_{18} , iC_{16} , iC_{15}),也可能有少量来自 β -胡萝卜素等类似骨架的成分,而高于 iC_{20} 的类异戊间二烯烷烃,明显不处在这个系列上;第四组峰群的成分最复杂,含量也最高,据计算,约占饱和烃含量的 $1/2$ 至 $2/3$,致使链烷烃的谱峰基线普遍拱起。这是来自其它各种生物类脂,分布在谱图下部的环烷烃和其它异构烷烃峰群。(这第四组的生源进一步区分和具体识别,已非一般色谱分析所能解决,我们将另文报道)。

现将从早2井34个样品的色谱分析资料中所选出的四张代表不同演化阶段的图谱,

汇编在图2中。

图2的2号样品代表第四纪早期有机质埋藏不久的情况,15号样品代表有机质接近成熟了,22号样品为成熟期,33号样品的埋深已达5700米左右,属上新世晚期,已进入高成熟期的样品。此图反映出该井低碳数峰群的奇偶优势从一开始就不显著,OEP值波动在1左右,反映了盐湖相地球化学特征和良好的有机质保存环境。但高碳数峰群,存在着明显的奇数碳优势,CPI值随着演化程度的加深而减弱。前文已述,据各项地化指标的研究,早2井有机质属腐殖型,CPI值约为1.3时,有机质就已成熟。色谱图中双峰型曲线,在成熟晚期至高成熟阶段也变成了单峰型曲线,高碳数部分的主峰消失或基本消失。

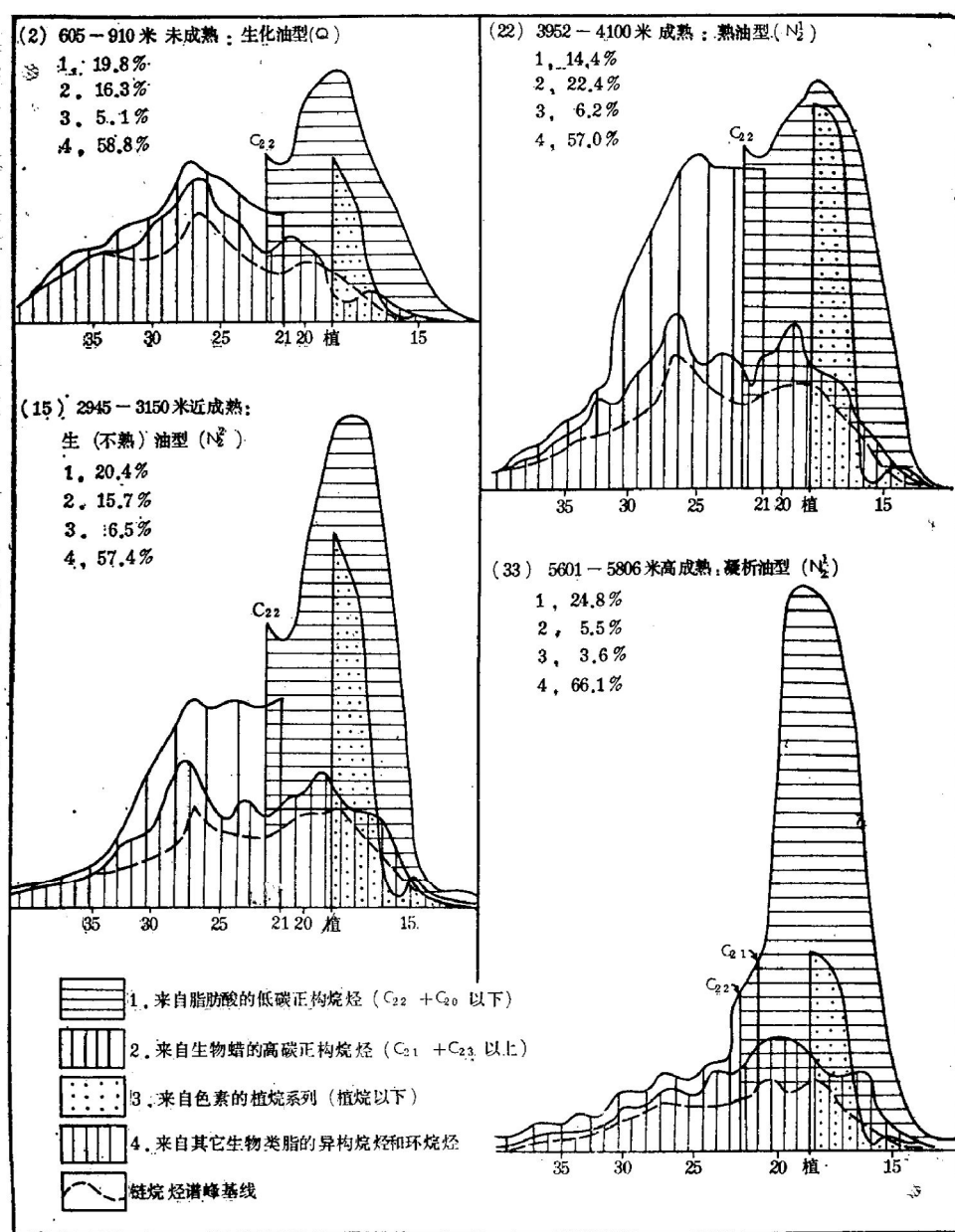


图2 柴达木早2井第四系—上新统岩石抽提物饱和烃色谱图

为了进行生油岩有机质生源构成的分析,我们将这四张谱图,按上述生源分类编制了一张各种生源的饱和烃构成及其热演化图(图3)。

图3中的四张小图,它们分别代表成岩作用早期、未成熟晚期、成熟期和高成熟期

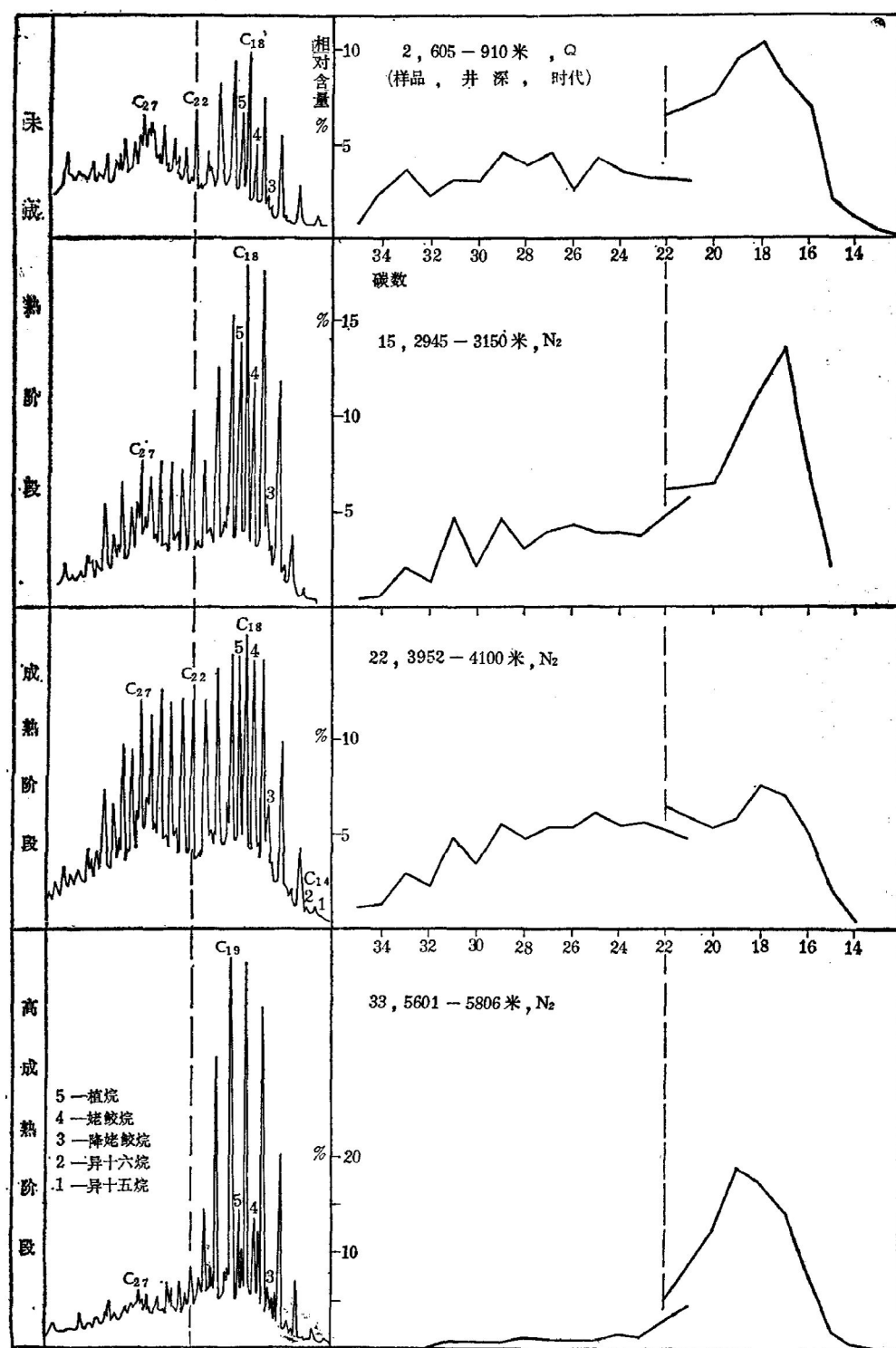


图3 早2井岩石抽提物中各种生源的饱和烃构成及其演化图

各种生源烃的构成及其演化规律。其有关数据见表2。

表2 旱2井四个样品饱和烃的生源构成表

样品号	演化阶段	CPI	轻烃/重烃	烃类的生源构成%				烃的类石油型
				1类生源烃	2类生源烃	3类生源烃	4类生源烃	
				来自脂肪酸的	来自生物蜡的	来自色素的	来自其它类脂物的	
2	未成岩(Q)	1.38	1.38	19.8	16.3	5.1	58.8	生化油型
15	未成熟晚期	1.48	1.49	20.4	15.7	6.5	57.4	生(不熟)油型
22	成熟期	1.31	0.81	14.4	22.7	6.2	57.0	熟油型
33	高成熟期	1.12	6.85	24.8	5.5	3.6	66.1	凝析油型

图3和表2中第二号样品是沉积物中原始生物继承烃和生物化学转化烃的组成情况,反映了沉积物中分散烃的原始生源构成。我们把沉积物中的这种分散烃叫做生化油型。据计算,它有19.8%来自脂肪酸,16.3%来自生物蜡,5.1%来自叶绿素等的植醇侧链,而58.8%来自其它生物类脂。诚然,它不反映相当大一部分已经缔合到干酪根中去的原始有机组成的情况。第15号样品,埋藏已达3000米,接近成熟临界。这时,尽管各种生源烃之间的百分组成变化不大,岩石中的总烃含量也没有发生显著增长的迹象,1类生源烃系列和2类生源烃系列之间的不连续性(系列差)和奇数碳的优势也仍然是明显的,但是谱图表明正烷烃的碳数分布集中了,致使1、2、3类生源烃与4类生源烃之间的谱峰间距有所加大,因此它还是表征着已有少量干酪根热解烃的掺入。我们把这种烃类叫做生油型(即不熟的)。第22号是成熟阶段中期的样品,它是以2类生源烃(重质石蜡碳数区正烷烃)所占比率的显著增长(达22.4%),以及1类与2类生源烃之间的系列差基本消失为特征。其谱峰形态比较接近某种原油,所以我们把这种烃类称为熟油型。在这种类型的分散烃中,腐殖型干酪根的热解烃可能是以来自生物蜡的重烃为主,也可能是由于轻烃易于运移出去的结果,导致了沉积岩中2类生源烃的明显富集。第33号样品,埋深已达5700米,属高成熟阶段,其所含1类生源烃(主要属柴油碳数分布区间)达24.8%,2类生源烃的含量仅5.5%,并且1类与2类生源烃的系列差和奇数碳的优势几乎消失了;同时,来自植醇的3类生源烃也降低了,而来自其它生物类脂的4类生源烃尽管绝对含量下降,但相对含量却有所上升——从58%左右增至66.1%。整个谱图与凝析油相似,故叫做凝析油型。显然这时不仅干酪根的裂解烃是以轻质烃为主,而且原来已经生成的重质烃也部分地向轻烃转化,因此,是一种深度裂解的标志。这时,谱图已经不能代表原始的生源构成了。演化程度越深,高碳数向低碳数的热化学转化越加显著,故代表性越差。

事实证明,用色谱图进行岩石中烃类生源构成的分析,只能使用未成熟和成熟阶段前期的样品(镜质体反射率 $<1.10\%$)。其中,未成熟阶段的(镜质体反射率 $<0.5\%$)只是反映岩石中可溶有机质的生源构成,并不包括那些已经缔合和缩合到干酪根中的类脂成分;而成熟阶段前期的色谱图,应该更好地代表了有机质中整个成烃生源构成的情况,因为它包括了干酪根热降解的产物,所以是最佳的选择对象;至于成熟阶段后期,

特别是高成熟阶段的样品,由于重质组成的深度裂解,表现了明显的低碳数化的趋势,所以对它们进行原始生源构成的分析已经没有什么意义了。我们认为,以上所述就是利用色谱图进行岩石中烃类生源构成分析的基本条件。

另外,我们的研究还表明,即使是早2井这种典型腐殖型的干酪根,其绝大部分是不能成油的腐殖碎屑,但在未成熟阶段,在脱氧作用的同时也聚集着少量的脂肪酸、生物蜡和色素等类脂物。它们组成各种基团聚缩(键合)在稳定的干酪根核部质点的外围或者混杂在腐殖碎屑里,在增温熟化的过程中,又重新释放出来,构成沉积岩中各种生源烃的来源。实质上,所谓干酪根的类型取决于这种可热解释放出来的类脂物的比率。

早2井第四系—上新统属典型的陆相沉积,又是典型的腐殖母质,但其饱和烃中仍有14.4—20.4%的轻烃,其碳数相当于300°C以前的轻柴油馏份,看来,它主要是湖生生物脂肪酸转化的产物,与海生生物转化的产物没有多大差别。值得注意的是,饱和烃产物中有15.7—22.7%的相当于石蜡烃的成分,即占总烃的13.0—17.2%,与我国陆相石油的含蜡量相似,它主要是来自陆源植物蜡的成分¹⁾。在成熟阶段中,其含量超过了轻烃,反映出陆相石油的特色。这点在早2井这种典型腐殖型母质中,表现得尤为明显。去年,我们曾经指出:“在陆相生油岩中,有机质演化的基本特征和机制,与海相沉积是一致的,主要区别可能在于成油母质中陆源有机质成分所占的比例较大,从而导致高蜡低硫原油的形成。”^[7]这一认识,从早2井生源构成的分析中,被进一步证明了。

(收稿日期 1981年6月22日)

主要参考文献

- [1] 黄第藩, 1981, 现代湖泊沉积物中有机质的特征及其地质意义。地质地球化学, 第5期。
- [2] Eisma, E. and Jurg, J.W., 1969, Fundamental aspects of the generation of petroleum. Organic Geochemistry, Chap.28.
- [3] Kvenvolden, K.A., 1966, Evidence for transformation of normal fatty acids in sediments. Adv. in Org. Geoch. 1966, PP.315-334.
- [4] Lijmbach, G. W.M., 1975, On the origin of petroleum. Proceeding of the 9th World Petroleum Congress, S.P.1.
- [5] 黄第藩等, 1981, 柴达木盆地第四系—上新统陆相生油研究简报。石油勘探与开发, 第5期。
- [6] 大岛幸吉, 1949, 水产动物化学。科学出版社, 1959—1960, 中译本。
- [7] 黄第藩、王捷等, 1980, 中国中、新生代陆相沉积盆地中油气的生成。石油学报, 第1期。

1) 限于氯仿抽提时的温度条件, 生油岩烃类组成中与汽油、煤油(C₁₂以下)相当的轻质烃损失了, 故这个总烃含蜡量的数值实际上偏高。如将损失的轻质烃考虑在内, 估计含蜡量为10~15%是恰当的。