

塔里木盆地典型海相原油沥青质中 1,2,3,4-四甲基苯的碳同位素组成

——母源形成于强还原环境的证据

贾望鲁^{①*}, 彭平安^①, 肖中尧^②

① 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640;

② 中国石油塔里木分公司, 库尔勒 841000

* E-mail: wjia@gig.ac.cn

收稿日期: 2007-05-22; 接受日期: 2007-11-28

国家自然科学基金项目(批准号: 40403005)资助

摘要 尽管已经有塔里木盆地塔北地区海相原油沥青质中以及原油中 1,2,3,4-四甲基苯与 1-烷基-2,3,6-三甲基苯系列化合物检出的报道, 但其来源仍然未得到证实. 分别利用瞬间热解-气相色谱-质谱(PY-GC-MS)与气相色谱-同位素比值质谱联用技术(GC-C-IRMS)研究了塔里木盆地塔北与塔中地区典型海相原油沥青质的热解产物组成与热解产物中单个化合物的碳同位素组成. 结果表明, 原油沥青质的热解产物中普遍检出了高含量的 1,2,3,4-四甲基苯. 热解产物中 1,2,3,4-四甲基苯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-19.6\text{‰} \sim -24.0\text{‰}$ 之间, 正构烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 范围在 $-33.2\text{‰} \sim -35.1\text{‰}$ 之间. 1,2,3,4-四甲基苯相对于正构烷烃以及原油沥青质显著富集 ^{13}C (分别达 $10.8\text{‰} \sim 15.2\text{‰}$ 与 $8.4\text{‰} \sim 13.4\text{‰}$), 证明塔里木盆地海相原油沥青质热解产物中检出的丰富的 1,2,3,4-四甲基苯来源于营光合作用的绿硫细菌(*Chlorobiaceae*). 由此可推测塔里木盆地多数海相原油沥青质的母源应形成于静水条件下 H_2S 充溢的强还原环境.

关键词

1,2,3,4-四甲基苯
 沥青质
 海相原油
 塔里木盆地
 碳同位素组成

由于受多套烃源岩发育、构造运动以及多期次生烃过程的影响, 塔里木盆地海相原油虽历经二十余年的勘探与生产, 但有关其主力烃源岩的问题一直存在争论^[1]. 详细的分子地球化学研究表明塔里木盆地海相原油可能主要来自于中奥陶-上奥陶统形成于台缘斜坡带的灰泥丘相烃源岩^[2]. 然而, 盆地中塔北地区原油沥青质与原油芳烃组分中分别检出了丰富的 1,2,3,4-四甲基苯以及 1-烷基-2,3,6-三甲基苯系列

化合物(芳基类异戊二烯烃)^{[1,2],[3,4]}, 由于这两类化合物可能来自于生活在静水条件下硫化氢充溢环境中的绿硫细菌(*Chlorobiaceae*), 因此推测盆地内海相原油的母源应形成于强还原条件下的水体环境. 在此基础上, 结合生烃史以及烃源岩的研究提出了塔里木盆地海相原油可能来自强还原环境下沉积而成的中奥陶-上奥陶统萨干组泥质岩^[5,6]、中奥陶-下奥陶统黑土凹组泥质岩^[6,7]以及寒武系-下奥陶统灰岩^[4,7].

1) 彭平安. 轮南地区原油的母源、成藏期与原油的多样性. 国家“973”项目“中国叠合盆地油气形成分布与富集规律”课题研究报告. 中国科学院广州地球化学研究所, 2002

2) 王铁冠, 王春江, 张卫彪, 等. 塔河油田奥陶系油气藏成藏地球化学研究. 中国石化新星西北分公司, 2003

但是, 已有研究在塔北地区原油沥青质与原油芳烃组分中检出的 1,2,3,4-四甲基苯以及 1-烷基-2,3,6-三甲基苯系列化合物并不能肯定这两类化合物来自于绿硫细菌(*Chlorobiaceae*), 因为这两类化合物还可能来自于其他细菌或藻类 [8-10]。很多学者指出, 确定这两类化合物的生物来源的关键在于测定它们的稳定碳同位素组成 [8,9]。绿硫细菌独特的反碳三羧酸循环使得它异常富集 ^{13}C [11], 因此来源于绿硫细菌的 1,2,3,4-四甲基苯与 1-烷基-2,3,6-三甲基苯系列化合物必然相对于其他生源的化合物显著富集 ^{13}C (约 10~15‰ [12])。目前, 仅有的 1 个同位素证据来自塔里木盆地塔北地区轮南 1 井原油沥青质 [13], 而盆地内主要的原油产区——塔中地区以及塔北其他地区的原油以及原油沥青质中这两类化合物的分布以及同位素特征尚无报道。

本文研究了塔里木盆地塔北与塔中地区多个代表性油井原油沥青质的热解产物组成, 并对热解产物的稳定碳同位素组成进行了测定。结果表明塔里木盆地多数海相原油沥青质热解产物中普遍检出较高含量的 1,2,3,4-四甲基苯, 而该化合物相对沥青质以及沥青质热解产物中的正构烷烃显著富集 ^{13}C 。由此证明, 塔里木盆地多数海相原油沥青质中丰富的 1,2,3,4-四甲基苯来自于绿硫细菌(*Chlorobiaceae*), 原油沥青质的母源形成于静水条件下的还原水体环境中。

1 样品和实验

1.1 样品

本文选择原油沥青质作为研究对象基于以下几方面的考虑: 第一, 原油沥青质是有机质热成熟作用较早阶段的产物, 在结构和母源干酪根最相似 [14]; 第二, 原油沥青质与原油其他组分相比受生物降解、水洗等蚀变作用的影响较小 [15]; 第三、原油混合导致的沥青质沉淀等物相变化不会改变沥青质的分子结构 [16]; 第四、原油运移过程中沥青质的分子结构变化较小 [17]。而上述这些因素对常用的低分子量生物标志物组成有显著影响, 可能是造成塔里木盆地油源对比存在争论的重要原因之一 [1]。另外, 原油芳烃组分中的长链 1-烷基-2,3,6-三甲基苯系列化合物的相对含量较低, 易受共溢出、样品本底等干扰因素影响, 进行单个化合物的同位素测定比较困难。而已有的资料表明, 原油沥青质中 1,2,3,4-四甲基苯的相对含量较高 [13], 易于进行稳定碳同位素组成的研究。原油样品来自塔里木盆地海相原油主要分布的塔中与塔北地区(表 1)。

1.2 实验

原油沥青质的提取与纯化过程、沥青质的总碳同位素测定以及在线的热解分析方法参见相关文献 [13]。

表 1 塔里木盆地海相原油采样表

井位	时代	深度/m	地区	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		
				正构烷烃 ^{a)}	沥青质	1,2,3,4-四甲基苯
TZ401	C	3244~3247	塔中	-34.8	-33.8	-22.0
TZ402	C	3705~3708	塔中	-35.1	-33.5	-20.9
TZ2	C	3870~3883	塔中	-34.9	-33.3	-19.9
TZ40	C	4317~4324	塔中	-33.6	-32.7	-20.5
TZ4	C	3610~3669	塔中	-33.3	-33.8	-22.4
TZ16	C	3812~3819	塔中	-34.8	-32.4	-24.0
TZ16	O	4128~4260	塔中	-33.2	-33.5	-22.3
TZ10	C	4227~4234	塔中	-34.2	-32.5	-20.3
HD11	C	5125	塔北	-34.7	-33.1	-20.1
DH4	C	6068~6085	塔北	-34.6	-33.1	-19.6
YM2	O	5940~5953	塔北	-35.1	-33.7	-19.9
YW2	O	5460~5463	塔北	-34.1	-32.2	-20.2
LN2-22	T		塔北	-34.3	-33.0	-20.5
LN58	T		塔北	-34.6	-31.7	-20.1

a) 正构烷烃碳同位素组成平均值

将原油沥青质约 50 mg 放入黄金管中, 氩气保护下焊封. 然后置于管式电炉中在 $320^{\circ}(\pm 1^{\circ})$ 下热解 72 h. 冷却后打开金管并用正己烷超声萃取热解产物, 浓缩后的热解产物经柱色谱分离出饱和烃与芳烃组分, 饱和烃再经尿素络合获得正构烷烃. 然后对热解产物中的正构烷烃与芳烃组分进行单个化合物的稳定碳同位素组成分析. 分析仪器为 Agilent 6890-Isoprime 型气相色谱-稳定同位素质谱联用仪(GV Instruments, UK), 测定时正构烷烃与低碳数芳烃的 $m/z44$ 离子流图见图 1. 低碳数芳烃测定时的 $m/z(45/44)$ 图显示 1,2,3,4-四甲基苯未受到其他化合物(甲基-萘)的干扰.

样品测定过程中, 分别插入国家一级标样(碳黑, $\delta^{13}\text{C} = -36.91\text{‰}$)、购于 Indiana 大学的正构烷烃混合标样来监测总碳同位素与单体化合物碳同位素测定的精度. 总碳同位素的测试精度总体上优于 $\pm 0.2\text{‰}$, 单体化合物的测试精度优于 $\pm 0.4\text{‰}$. 每个样品测定两次, 总碳同位素与单体碳同位素的两次测定结果的差异分别小于 0.3‰ 和 0.6‰ , 以两次测定结果的平均值作为该样品的最终结果.

2 结果和讨论

原油沥青质热解产物的一致性表明, 塔里木盆地海相原油沥青质具有类似的分子结构(图 2). 热解产物中以正构烷烃/烯烃为主, 表明沥青质分子主要来自藻类细胞壁中耐降解的脂肪类生物聚合物的贡献 [18]. 沥青质热解产物中普遍检出较高含量的 1,2,3,4-四甲基苯, 其相对强度仅次于正构烷烃/烯烃

与 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 苯系物.

Hartgers 等 [19] 将沥青质、干酪根等大分子热解产物中具有 1,2,3,4-四甲基苯优势归因于大分子结构中键合的芳香类胡萝卜素的裂解, 反映了营光合作用的绿硫细菌(*Chlorobiaceae*)的贡献. 但是随后的研究表明, 仅仅检出丰富的 1,2,3,4-四甲基苯并不能够证明它来自绿硫细菌(*Chlorobiaceae*) [8-10]. 因为一些现代藻类的裂解产物中也能检出丰富的 1,2,3,4-四甲基苯 [8], 其他光合细菌(如紫硫细菌)的色素 [10] 以及在藻类中常见的 β -胡萝卜素的芳构化产物 [9] 在热解过程中也可以形成 1,2,3,4-四甲基苯与 1-烷基-2,3,6-三甲基苯系列化合物. 确认 1,2,3,4-四甲基苯是否来自绿硫细菌(*Chlorobiaceae*)的关键是它的稳定碳同位素组成 [8,9]. 绿硫细菌(*Chlorobiaceae*)不同于其他菌、藻类的光合作用过程(反碳三羧酸循环)导致其异常富集 ^{13}C , 因此来源于绿硫细菌(*Chlorobiaceae*)的 1,2,3,4-四甲基苯或 1-烷基-2,3,6-三甲基苯与干酪根或沥青质等大分子中其他生物来源的化合物相比显著富集 ^{13}C .

塔北地区原油沥青质热解产物中 1,2,3,4-四甲基苯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-19.6\text{‰} \sim -20.5\text{‰}$, 而正构烷烃的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值与原油沥青质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则分别在 $-34.1\text{‰} \sim -35.1\text{‰}$ 与 $-31.7\text{‰} \sim -33.7\text{‰}$ 之间, 1,2,3,4-四甲基苯相对正构烷烃与原油沥青质富集 ^{13}C 分别达 $13.8\text{‰} \sim 15.2\text{‰}$ 与 $11.6\text{‰} \sim 13.8\text{‰}$ (表 1, 图 3). 与塔北地区原油沥青质类似, 塔中地区原油沥青质热解产物中 1,2,3,4-四甲基苯相对于正构烷烃以及沥青质也显著富集 ^{13}C : 正构烷烃的平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值与原油沥青质的

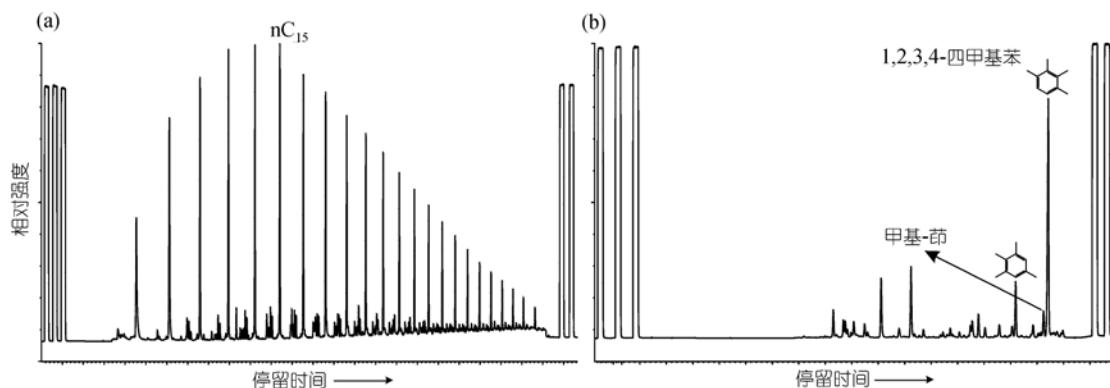


图 1 原油沥青质热解产物稳定同位素测定的 $m/z44$ 离子流图

(a) 正构烷烃; (b) 芳烃

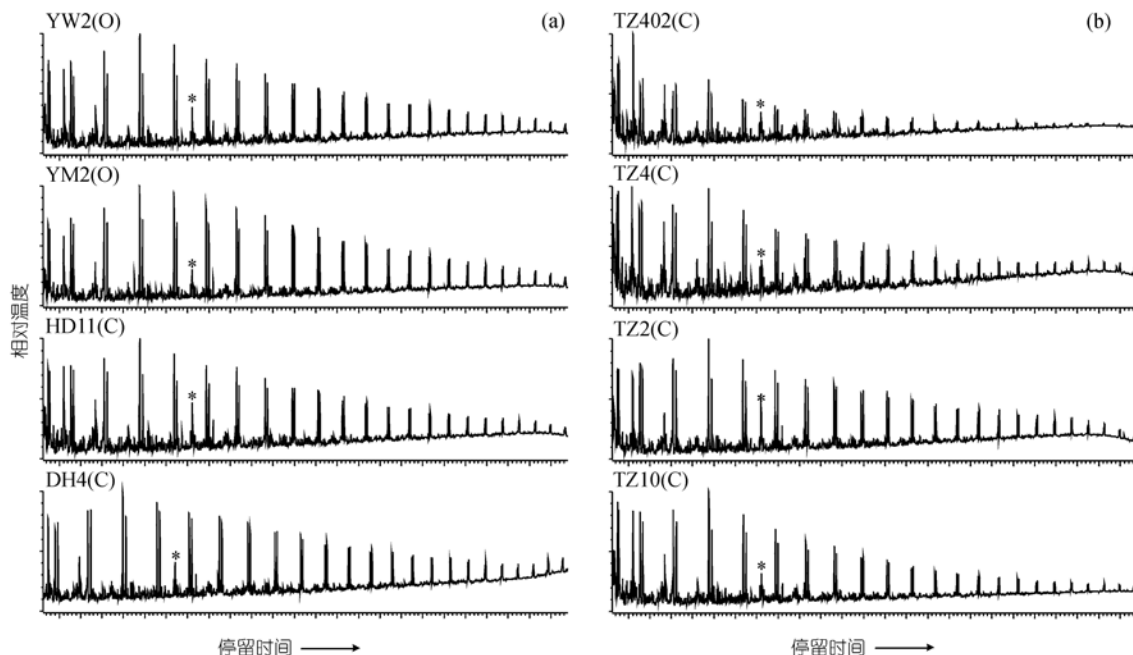


图 2 塔里木盆地部分海相原油沥青质瞬间热解产物总离子流图
*示 1,2,3,4-四甲基苯; (a) 塔北隆起; (b) 塔中隆起

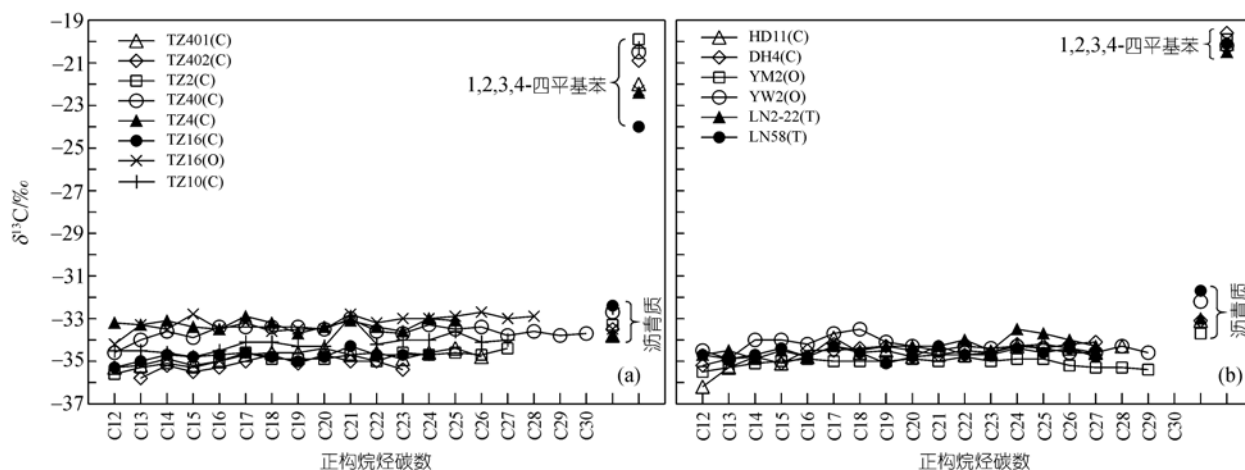


图 3 塔里木盆地部分海相原油沥青质热解产物的稳定碳同位素组成
(a) 塔中地区; (b) 塔北地区

$\delta^{13}\text{C}$ 值分别在 $-33.2\text{‰} \sim -35.1\text{‰}$ 与 $-32.4\text{‰} \sim -33.8\text{‰}$ 之间,而 1,2,3,4-四甲基苯的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在 $-19.9\text{‰} \sim -24.0\text{‰}$ 之间,塔中地区原油沥青质中的 1,2,3,4-四甲基苯相对于正构烷烃与沥青质富集 ^{13}C 分别达到了 $10.8\text{‰} \sim 15.0\text{‰}$ 与 $8.4\text{‰} \sim 13.4\text{‰}$ (表 1, 图 3)。根据笔者目前收集的研究数据,来自于绿硫细菌(*Chlorobiaceae*)的 1,2,3,4-四甲基苯以及 1-烷基-2,3,6-三甲基苯相对于其他生物来源的化合物富集 ^{13}C 约

$12\text{‰} \sim 16\text{‰}$ ^[10,20-22]。因此,塔里木盆地海相原油沥青质热解产物中检出的丰富的 1,2,3,4-四甲基苯应主要来自绿硫细菌(*Chlorobiaceae*)中芳香类胡萝卜素的贡献。

塔中地区部分原油沥青质(TZ4 井、TZ16 井)中 1,2,3,4-四甲基苯($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-22.0\text{‰} \sim -24.0\text{‰}$)相对塔北与塔中地区多数原油沥青质中的 1,2,3,4-四甲基苯($\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-19.6\text{‰} \sim -20.5\text{‰}$)具有略偏轻的碳同位素

组成, 1,2,3,4-四甲基苯相对正构烷烃富集 ^{13}C 的程度也略偏低(10.8‰~10.9‰, 其余样品为 12.8‰~15.2‰), 表明这些原油沥青质中的 1,2,3,4-四甲基苯可能有其他细菌或藻类的贡献, 指示塔中地区部分原油有其他来源的原油轻微混染的可能。

3 结论

塔里木盆地原油沥青质在封闭体系下的热解实验表明, 沥青质热解产物的分子碳同位素组成特征可以用来进行油/油对比以及指示原油的混染作用。

塔里木盆地塔北和塔中地区典型原油沥青质的

热解产物特征十分一致, 热解产物中普遍检出了高含量的 1,2,3,4-四甲基苯, 碳同位素组成测定证实其主要来自营光合作用的绿硫细菌(*Chlorobiaceae*), 这一结果表明塔里木盆地多数海相原油沥青质的母源形成于静水条件下的强还原环境中。

由此, 根据塔里木盆地地源岩的研究成果, 可能存在中寒武-下寒武统灰岩、中奥陶-下奥陶统与中奥陶-上奥陶统泥质岩等烃源岩在沉积环境与原油沥青质所反映的沉积环境一致。要确定哪一套为主力烃源岩还需要结合生烃史等其他研究手段。

参考文献

- 1 王招明, 肖中尧. 塔里木盆地海相原油的油源问题的综合评述. 科学通报, 2004, 49(增刊 I): 1—8
- 2 Zhang S C, Hanson A D, Moldowan J M, et al. Paleozoic oil-source rock correlations in the Tarim Basin, NW China. *Org Geochem*, 2000, 31(4): 273—286[DOI]
- 3 Sun Y, Xu S, Lu H, et al. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China. *Org Geochem*, 2003, 34(4): 629—634[DOI]
- 4 史鸿祥, 徐志明, 林峰, 等. 塔里木盆地轮南油田油源分析及勘探前景. 新疆石油地质, 2005, 26(6): 623—626
- 5 金之均. 中国典型叠合盆地油气藏研究新进展(之二). 石油与天然气地质, 2006, 27(3): 281—294
- 6 赵宗举, 贾承造, 周新源, 等. 塔里木盆地塔中地区奥陶系油气藏主控因素及勘探选区. 中国石油勘探, 2006, 11(4): 6—16
- 7 赵宗举, 周新源, 郑兴平, 等. 塔里木盆地主力烃源岩的诸多证据. 石油学报, 2005, 26(3): 10—15
- 8 Hoefs M J L, van Heemst J D H, Gelin F, et al. Alternative biological sources for 1,2,3,4-tetramethylbenzene in flash pyrolyzates of kerogen. *Org Geochem*, 1995, 23(10): 975—979[DOI]
- 9 Koopmans M P, Schouten S, Kohlen M E L. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(23): 4873—4876[DOI]
- 10 Pedentchouk N, Freeman K H, Harris N B, et al. Sources of alkylbenzenes in Lower Cretaceous lacustrine source rocks, West African rift basins. *Org Geochem*, 2004, 35(1): 33—45[DOI]
- 11 Quandt L, Gottschalk G, Ziegler H, et al. Isotope discrimination by photosynthetic bacteria. *FEMS Microbiol Lett*, 1977, 1(3): 125—128[DOI]
- 12 Sinninghe Damsté J S, Köster J. A euxinic southern North Atlantic Ocean during the Cenomanian/Turonian oceanic anoxic event. *Earth Planet Sci Lett*, 1998, 158(3-4): 165—173[DOI]
- 13 贾望鲁. 塔里木盆地轮南地区原油沥青质的分子结构及其应用研究. 博士学位论文, 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2004. 10—21
- 14 Behar F, Pelet R, Roucace J. Geochemistry of asphaltenes. *Org Geochem*, 1984, 6: 587—595[DOI]
- 15 Rubinstein I, Spyckerelle C, Strausz O P. Pyrolysis of asphaltenes: a source of geochemical information. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43(1): 1—6[DOI]
- 16 贾望鲁, 彭平安. 凝析油充注对油藏沥青质分子结构的影响: 实验模拟. 石油勘探与开发, 2003, 30(6): 112—116
- 17 Nali M, Caccialanza G, Ghiselli C, et al. T_{\max} of asphaltenes: a parameter for oil maturity assessment. *Org Geochem*, 2000, 31(12): 1325—1332[DOI]
- 18 del Rio J C, Martin F, Gonzalez-Vila F J, et al. Chemical structure investigation of asphaltenes and kerogens by pyrolysis-methylation. *Org Geochem*, 1995, 23(11-12): 1009—1022[DOI]
- 19 Hartgers W A, Sinninghe Damsté J S, De Leeuw J W. Geochemical significance of alkylbenzene distribution in flash pyrolyzates of kerogens, coals, and asphaltenes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58(7): 1759—1775[DOI]
- 20 Grice K, Schaeffer P, Schwark L, et al. Molecular indicators of palaeoenvironmental conditions in an immature Permian shale (Kupferschiefer, Lower Rhine Basin, north-west Germany) from free and S-bound lipids. *Org Geochem*, 1996, 25(3-4): 131—147[DOI]
- 21 Grice K, Schaeffer P, Schwark L, et al. Changes in palaeoenvironmental conditions during deposition of the Permian Kupferschiefer (Low Rhine Basin, northwest Germany) inferred from molecular and isotopic compositions of biomarker components. *Org Geochem*, 1997, 26(11-12): 677—690[DOI]
- 22 Hartgers W A, Sinninghe Damsté J S, Requejo A G, et al. Evidence for only minor contributions from bacteria to sedimentary organic carbon. *Nature*, 1994, 369(6477): 224—226[DOI]