

苏北盆地泰州组原油中芴系列的特征与意义

徐文斌¹, 宋宁^{2,3}

1. 中国石油化工集团公司国际石油勘探开发有限公司, 北京 100083

2. 常州大学石油工程学院, 江苏常州 213164

3. 中国石油化工股份有限公司江苏油田地质科学研究院, 江苏扬州 225000

摘要 苏北盆地是中国东部唯一发现的上白垩统自生自储工业油藏的盆地。通过分析上白垩统泰州组 20 个油砂和 1 个原油样品芳烃化合物, 发现芳烃馏分以三芳甾烷系列为主, 指示母质沉积水体咸化和原油低成熟。来源于高等植物的生物标志物丰度低, 反映原油母质以腐泥型为主。芳烃各组分相对含量、三芴系列相对含量和比值、二苯并噻吩/菲等参数反映了原油母质总体形成于强还原的咸水环境, 不同地区的还原性存在差异。海安凹陷和高邮凹陷北坡的泰州组原油同属一族群, 而吴堡低凸起泰州组原油属于另一族群。利用甲基二苯并噻吩比值换算的镜质组反射率 (R_o), 推测海安凹陷泰州组原油来源于泰州组末-低熟烃源灶, 高邮凹陷北坡的泰州组原油来源于就近泰州组的低熟烃源灶, 而吴堡低凸起泰州组原油来源于邻区高邮深凹成熟的阜宁组烃源灶。研究结果对指导油气勘探具有实际意义。

关键词 芳烃化合物; 硫芴; 白垩统; 泰州组; 苏北盆地

中图分类号 TE112.1

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.17.003

Geochemical Characteristics of Fluorene Series in Crude Oils from Upper Cretaceous Taizhou Formation in Subei Basin and Their Significance

XU Wenbin¹, SONG Ning^{2,3}

1. International Exploration and Production Corporation, China Petrochemical Corporation, Beijing 100083, China

2. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu Province, China

3. Academy of Geological Sciences, Jiangsu Oilfield, China Petroleum & Chemical Corporation, Yangzhou 225000, Jiangsu Province, China

Abstract Subei Basin is an only basin in the eastern region of China in which hydrocarbon of the Upper Cretaceous is discovered up to new. The aromatic compounds are determined by Gas Chromatograph-Mass Spectrometer (GC-MS) in 20 oil sands and one oil sample from the Upper Cretaceous Taizhou formation. The series of triaromatic steroid are main aromatic fractions, and indicate the salt water deposition environment of parent materials and low-mature crude oils. The low abundance of biomarkers from higher plant reflects that the crude oils are mainly from the sapropel parent materials. The relative content of aromatic fraction, the relative content and ratios of three fluorene series, and the ratio to dibenzothiophene/phenanthrene suggest that the parent materials of crude oil are formed in the strong reduction environment of salt water. The geochemical characteristics above mentioned are common; however the differences of parameters show that crude oils were from the different source formations. The crude oils of the Taizhou formation could be divided into two groups by the components of aromatic hydrocarbon and the relation of fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene. The crude oils

收稿日期: 2011-03-11; 修回日期: 2011-04-28

基金项目: 中国石油化工股份公司科技攻关项目 (P05004)

作者简介: 徐文斌, 工程师, 研究方向为油气田勘探开发, 电子信箱: songn@sohu.com

of the Taizhou formation at Hai'an Sag and those at the north slope of Gaoyou Sag belong to the one group and come from the Cretaceous Taizhou source formation; however crude oils at Wubao Uplift belonging to another group are from the Paleogene Funing source formation. By using the ratio of vitrinite reflectance (R_o) calculated by methyl dibenzothiophene, it is estimated that the crude oils at Hai'an Sag source come from low-mature hydrocarbon kitchen of the Taizhou formation, and the crude oils at the north slope of Gaoyou Sag source come from the nearest low-mature hydrocarbon kitchen of the Taizhou formation, but the crude oils at the Wubao Uplift source come from the mature hydrocarbon kitchen of the Funing formation at the adjacent deep depressed zone of Gaoyou Sag. The results are of significance for the petroleum exploration at Subei Basin.

Keywords aromatic compounds; dibenzothiophene; Cretaceous; Taizhou Formation; Subei Basin

0 引言

苏北盆地是中国东部唯一发现的既来源于古近系烃源岩又来源于上白垩统烃源岩工业油气藏的盆地。该区上白垩统油气藏目前主要发现于盆地中东部的海安凹陷、高邮凹陷北坡和邻近高邮凹陷的吴堡低凸起^[1]。国内外一些石油地球化学家对该区烃源岩抽提物及原油饱和烃生物标记物进行了大量研究和报道^[2-3],但对上白垩统泰州组烃源岩及原油中的芳烃化合物却报道很少。芳烃化合物是各类烃源岩和原油的重要组成部分,并可以提供烃源岩沉积环境、有机质来源、油气运移、成熟度、原油族群划分和油源对比等信息^[4-7]。通过海安凹陷和高邮凹陷原油芳烃组分中的十几个系列芳烃化合物分析,利用其中三芴系列化合物的不同特征进行族群划分,探讨母质沉积环境、有机质来源、成熟度和烃源灶。

1 区域概况

苏北盆地位于东经 118°20'—121°00',北纬 32°20'—34°00',横跨江苏省北部和安徽省天长部分地区,属苏北南黄海盆地西部的陆上部分,总体走向北东向,面积约 3.5×10⁴km²。盆地沉积地层最大厚度达 6km,自下而上为上白垩统泰州组、古近系阜宁组、戴南组和三垛组、新近系盐城组和第四系东台组,其中泰州组二段、阜宁组二段和阜宁组四段为主要烃源层。目前发现的上白垩统泰州组油藏主要分布于盆地的中东部,即海安凹陷的梁垛、安丰、张家灶、海中、新街和李堡地区,高邮凹陷北坡东部的瓦庄地区和吴堡低凸起的陈堡和周庄地区(图 1)。海安凹陷和高邮凹陷北坡的泰州组油藏多数为自生自储^[1],而深大断裂沟通多套油源层的吴堡低凸起地区,泰州组油藏的油气可能来源于上白垩统泰州组本身的烃源岩,也可能来源于泰州组本身之外的烃源岩,如古近系阜宁组。

2 样品与实验

2.1 样品

苏北盆地中东部上白垩统泰州组的油气显示和油藏分布如图 1 所示。筛选其中具代表性的 21 口井进行取样,获得 20 个油砂和 1 个原油样品。

2.2 分析条件

油砂和原油样品的前处理,按照常规分析流程。采用正

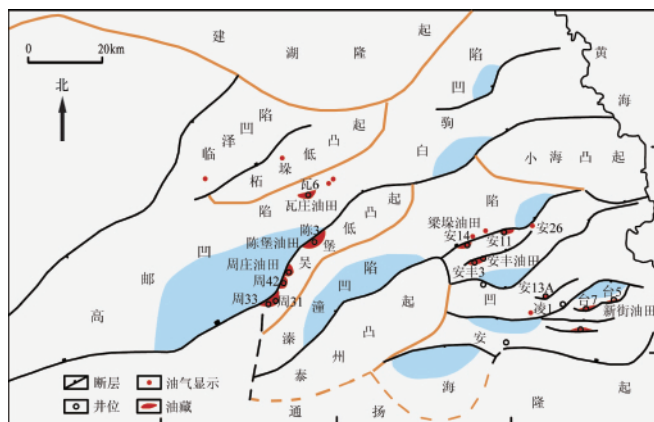


图 1 苏北盆地中东部泰州组油藏及油气显示分布示意
Fig. 1 Reservoirs and hydrocarbon distribution of Taizhou group in east-central Subei Basin

己烷脱去原油的沥青质,再在硅胶、氧化铝层析柱上做族组分分离,依次用正己烷、二氯甲烷+正己烷(2:1)混合试剂,先后冲洗出饱和烃、芳烃馏分,备色谱-质谱(GC-MS)分析使用。

芳香烃分析使用 Finnigan MAT SSQ710 气相色谱-质谱联用仪,在中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室完成。色谱条件:99.999%氦气,进样口温度为 290℃,传输线温度为 290℃,采用 HP-5MS 弹性石英毛细柱(30m×0.25mm)。升温程序:初温 80℃保持 1min,以 3℃/min 速率升至 300℃,保持 15min。载气恒压为 16110.32kPa。质谱条件:EI 源 70eV,灯丝电流 200mA,倍增器电压 1100V,全扫描。

3 结果与讨论

3.1 芳烃化合物组成

泰州组油砂和原油样品芳烃化合物的分布具有一定相似性,主要表现在两个方面。

(1) 均检测到以下系列芳烃化合物:萘、联苯、蒽和菲、芴、二苯并呋喃(氧芴)、二苯并噻吩(硫芴)、荧蒽、苯并芴、芘、苯并[a]蒽、屈、三芳甾、苯并荧蒽、苯并芘、花、C₃₂—C₃₅ 苯并藿烷等。

(2) 芳烃化合物中各组分含量具有一定相似性,对比结果如图 2 所示,图中海安凹陷取样井梁 6、梁 11、梁 12、安 12、安 14 属于梁垛油田,安丰 1、安丰 2、安丰 3、安丰 4 属于安丰

油田,安 11、安 26 属于张家灶地区,安 13A、凌 1 属于海中地区,台 5 和台 7 属于新街油田;高邮凹陷北坡的瓦 6 和瓦 6-2 属于瓦庄油田;吴堡低凸起的陈 3 属于陈堡油田,周 31、周

33、周 42 属于周庄油田。所有样品的三芳甾烷系列在芳烃中的相对丰度最高,40%—95%。这与咸水-盐湖相低熟原油芳烃中以三芳甾烷系列为主要组分的生物标志化合物分布特征

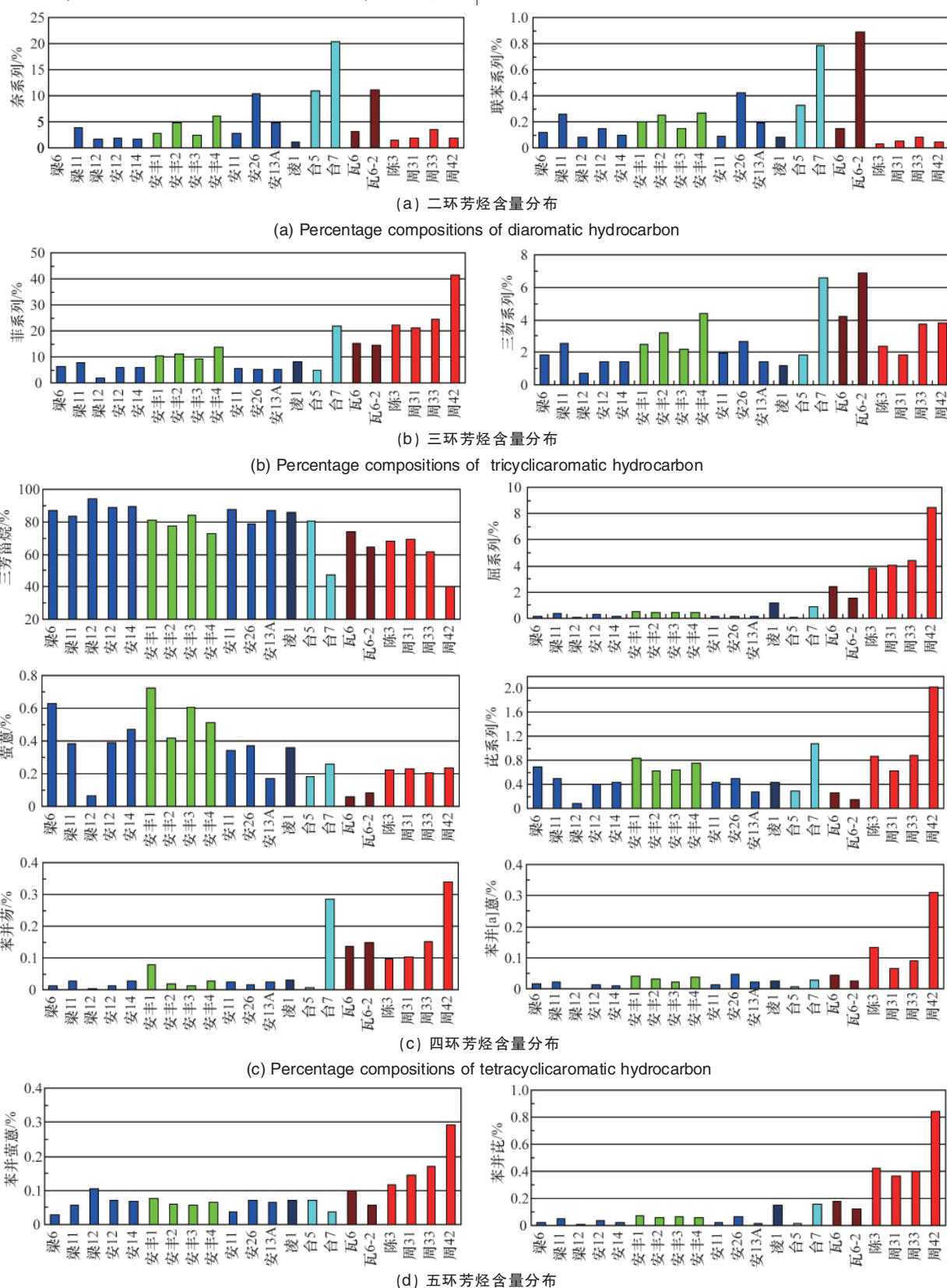


图 2 苏北盆地泰州组油样中芳烃主要组分含量分布

Fig. 2 Percentage compositions of aromatics in crude oils from Taizhou group in Subei basin

一致^[4];菲系列和蔡系列的丰度次之,菲系列主要集中在 5%—25%之间,蔡系列主要分布在 1%—10%之间。指示高等植物输入特征生物标志物丰度低,如卡达烯、蒎烯、蒎、蒎蒎、屈系列、蒎和蒎系列等^[6],反映了原油母质以腐泥型为主混,有少量腐植型有机质。

同一地区泰州组原油的芳烃各组分含量较为接近,而不同地区存在含量高低差别。根据二环、三环、四环、五环及其他多环化合物的含量(图 2),特别是菲、三芴、蒎蒎、蒎系列、苯并[a]蒎、苯并蒎蒎、苯并蒎等化合物含量,可初步认为高邮凹陷北坡泰州组原油与吴堡低凸起原油分别属于不同族群,海安凹陷同属一族群。

3.2 三芴系列化合物和原油族群划分

研究样品中所检出的芴系列化合物包括芴(F)、甲基芴(MF)和 C₂ 取代基芴;硫芴(二苯并噻吩)系列包括二苯并噻吩(DBT)、甲基二苯并噻吩(MDBT)、二甲基二苯并噻吩(DMDBT)和三甲基二苯并噻吩(TMDBT);氧芴(二苯并呋喃)系列包括二苯并呋喃(DBF)、甲基二苯并呋喃(MDBF)、C₂ 取代基二苯并呋喃(C₂DBF)。泰州组原油三芴系列在芳烃中的含量较低,为 1.43%—6.85%,主要集中在 1.43%—4%之间(图 2)。其中海安凹陷普遍小于 3%,除台 7 井和安丰 4 井较高,分别为 6.53%和 4.39%。高邮凹陷北坡较高,在 4.23%—6.85%之间;而吴堡低凸起较低,在 1.83%—3.79%之间,同样指示高邮凹陷北坡与吴堡低凸起的泰州组原油分布属于不同族群。

3.3 芴系列化合物对沉积环境的指示

3.3.1 芴系列化合物相对含量对沉积环境的指示

三芴作为假同系物,常以各自所占“三芴”量比例推断有机质沉积环境。正常还原环境下有机质中,三芴系列组成以芴和硫芴为主,强还原条件下以硫芴为主,而弱氧化-弱还原条件下则以氧芴为主^[4-7]。从三芴系列化合物含量(图 3)可以看出,泰州组原油中总体以硫芴为主,氧芴含量较低,总体反映强还原环境。海安凹陷泰州组原油硫芴的含量变化范围较

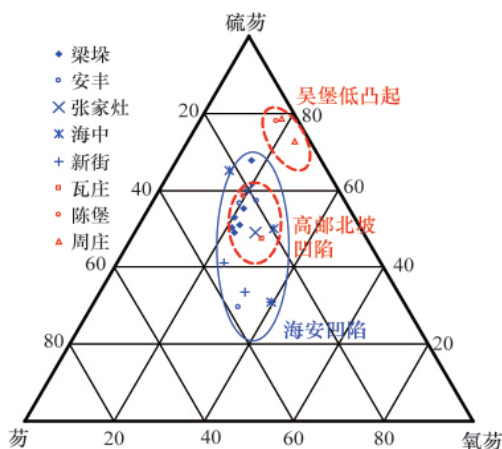


图 3 泰州组油样中三芴系列相对组成三角图(单位:%)

Fig.3 Relatively composition of three fluorene series in the oils from Taizhou group (unit: %)

宽,在 30.96%—67.82%之间,硫芴/氧芴值在 0.78—4.09 之间,反映海安凹陷泰州组原油母质的形成环境总体虽然为还原环境,但是还原程度具有一定变化。高邮凹陷北坡泰州组原油三芴系列化合物的含量与海安凹陷类似,反映咸水、强还原环境的特征。而吴堡低凸起泰州组原油中硫芴含量相对较高,在 69.99%—78.5%之间;氧芴含量其次,在 16.8%—25.2%之间;芴含量仅在 4.7%—6.4%之间,硫芴/氧芴值在 2.77—4.68 之间,(氧芴+硫芴)/芴值在 21.29—17.55 之间,显著高于其他样品的 1.98—4.34,反映吴堡低凸起泰州组原油母质沉积水体的还原性明显强于高邮凹陷北坡和海安凹陷。

总之,三芴系列化合物含量反映了海安凹陷和高邮凹陷北坡的泰州组原油属于同一族群,吴堡低凸起泰州组原油属于另一族群。就其母质形成环境而言,总体为强还原环境,但前者的还原性稍差于后者。苏北盆地白垩系泰州组烃源岩形成环境的还原性总体低于前者古近系阜宁组,可以推测海安凹陷和高邮凹陷北坡的泰州组原油主要来源于自身烃源岩,而吴堡低凸起泰州组原油则来源于古近系阜宁组烃源岩。

3.3.2 二苯并噻吩/菲对还原环境的反映

泰州组油砂和原油中的二苯并噻吩/菲值与姥姣烷/植烷值之间存在较好的线性关系(图 4),二苯并噻吩/菲值随姥姣烷/植烷值的增加而增加,姥姣烷/植烷值是常见的指示沉积环境指标,可见二苯并噻吩/菲值也是一个表征成油母质的沉积环境参数。在强还原环境尤其是海相碳酸盐地层中,该比值大于 1.0,而湖相沉积中该比值小于 1.0^[4]。泰州组原油的二苯并噻吩/菲比值均远小于 1.0,分布在 0.06—0.25 之间(图 4),该值均明显高于松辽盆地淡水-微咸水湖相弱氧化环境原油的二苯并噻吩/菲值 0.002—0.032,同样表明泰州组原油母质总体形成于咸水湖相的还原环境。海安凹陷的二苯并噻吩/菲值在 0.10—0.25 之间;高邮凹陷北坡的在 0.16—0.22 之间,与海安凹陷相似,但高于吴堡低凸起的 0.06—0.11。指示了海安凹陷和高邮凹陷北坡泰州组原油属于同一族群,吴堡低凸起泰州组原油属于另一族群。

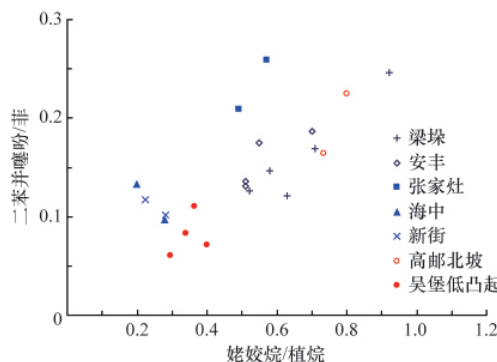


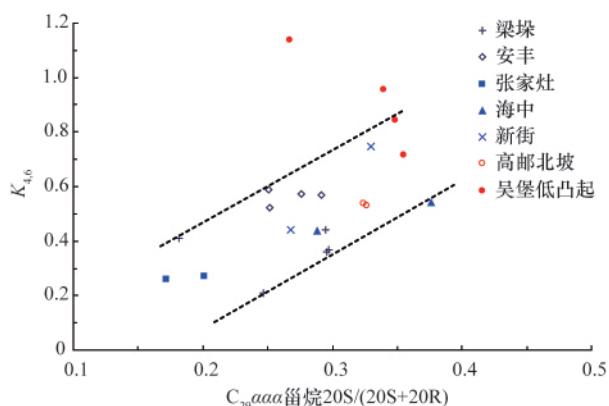
图 4 泰州组油样中二苯并噻吩/菲与姥姣烷/植烷相关图

Fig. 4 Correlation diagram between dibenzothiophene/phenanthrene and Pr/Ph in the oils from Taizhou group

3.4 甲基二苯并噻吩比值指示原油成熟度总体不高

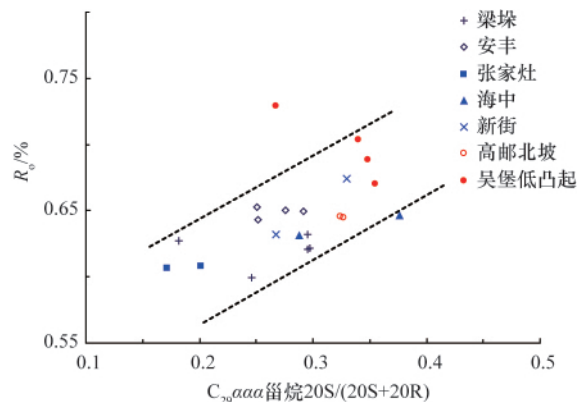
三芴系列中二苯并噻吩类的研究较多,主要应用在成熟

度^[7]、示踪石油运移或油藏充注途径^[5]。常用的二苯并噻吩类成熟度参数有二类,一类是甲基二苯并噻吩比值,包括MDR1=1-MDBT/DBT、MDR2,3=(2-MDBT+3-MDBT)/DBT、MDR4=4-MDBT/DBT、MDR=4-MDBT/1-MDBT;另一类是二甲基二苯并噻吩比值, $K_{4,6}$ =4,6-二甲基二苯并噻吩/1,4-二甲基二苯并噻吩、 $K_{2,4}$ =2,4-二甲基二苯并噻吩/1,4-二甲基二苯并噻吩。在泰州组油砂和原油的二苯并噻吩类成熟度参数中,甲基二苯并噻吩比值MDR和二甲基二苯并噻吩比值 $K_{4,6}$ 与甾烷成熟度 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷20S/(20S+20R)之间存在较好的正相关关系(图5)。



(a) $K_{4,6}$ 与 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 20S/(20S+20R) 关系

(a) Relationship of $K_{4,6}$ and steroid $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R)



(b) 计算的 R_o 与 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 20S/(20S+20R) 关系

(b) Relationship of calculated R_o and steroid $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S+20R)

图5 泰州组原油中二苯并噻吩类参数与成熟度关系

Fig. 5 Relationships between diphenyl and thiophene parameters and maturity in oils from Taizhou group

根据罗健等^[7]提出的镜质组反射率 R_o 与 $K_{4,6}$ 之间的关系: $R_o=0.14K_{4,6}+0.57$,计算的 R_o 在0.60%—0.73%之间,与甾烷成熟度存在较好的正相关关系,可见 $K_{4,6}$ 较好地反映了泰州组原油的成熟度(图4)。海安凹陷 $K_{4,6}$ 为0.21—0.75,计算对应的 R_o 为0.60%—0.67%,这与海安凹陷泰州组烃源岩整体演化不高一致。高邮凹陷北坡 $K_{4,6}$ 为0.53—0.54;计算对应的 R_o 为0.64%—0.65%;吴堡低凸起 $K_{4,6}$ 为0.72—1.14,计算对应的

R_o 为0.67%—0.73%。高邮凹陷北坡和吴堡低凸起泰州组原油的成熟度差别明显,来源于不同的烃源灶,应属于不同族群。前者与凹陷北坡泰州组烃源岩的成熟度相近,而后者与高邮深凹阜宁组烃源岩的成熟度更为接近。

4 结论

苏北盆地泰州组油砂和原油芳烃馏分中丰富的三芳甾烷系列指示了母源有机质沉积水体咸化和原油低成熟,卡达烯、萘烯、蒽、荧蒽、屈系列、芘和花系列等来源于高等植物的生物标志物丰度低,反映了原油母质以腐泥型为主,混有少量腐植型。芳烃各组分含量、三芳系列化合物含量和比值以及二苯并噻吩/菲等指标,反映了原油母质的总体形成于强还原的咸水环境,但海安凹陷和高邮凹陷北坡的还原性稍低于吴堡低凸起。海安凹陷和高邮凹陷北坡的泰州组原油同属一族群,主要来源于自身烃源岩,即上白垩统泰州组二段;而吴堡低凸起泰州组原油属于另一族群,来源于古近系阜宁组烃源岩。甲基二苯并噻吩比值指示原油成熟度总体不高,由换算的镜质组反射率推测海安凹陷泰州组原油来源于泰州组未—低熟烃源灶,高邮凹陷北坡的泰州组原油来源于本地泰州组的低熟烃源灶,而吴堡低凸起泰州组原油则来源于邻区高邮深凹低成熟的阜宁组烃源灶。

参考文献 (References)

- [1] 宋宁,王铁冠,陈莉琼,等. 苏北盆地白垩统泰州组油气成藏期综合分析[J]. 石油学报, 2010, 31(2): 180—186.
Song Ning, Wang Tieguan, Chen Liqiong, et al. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(2): 180—186.
- [2] Pang X Q, Li M W, Li S M, et al. Origin of crude oils in the Jintu depression of north Jiangsu—south Yellow Sea Basin, eastern China[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(4): 553—573.
- [3] 宋宁,王铁冠,李美俊. 江苏金湖凹陷古近系奇碳优势和偶碳优势共存的正构烷烃[J]. 沉积学报, 2007, 25(2): 308—315.
Song Ning, Wang Tieguan, Li Meijun. Acta Sedimentologica Sinica, 2007, 25(2): 308—315.
- [4] 孟仔祥,张松林,崔明中,等. 不同沉积环境湖相低熟油的芳烃分布特征[J]. 沉积学报, 1998, 17(1): 112—120.
Meng Qianxiang, Zhang Songlin, Cui Mingzhong, et al. Acta Sedimentologica Sinica, 1998, 17(1): 112—120.
- [5] 王铁冠,何发岐,李美俊,等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物[J]. 科学通报, 2005, 50(2): 176—181.
Wang Tieguan, He Faqi, Li Meijun, et al. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(2): 176—181.
- [6] Chakhmakhchev A, Suzuki M, Takayama K, et al. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments[J]. Organic Geochemistry, 1997, 26(7—8): 483—490.
- [7] 罗健,程克明,付立新,等. 烷基二苯并噻吩——烃源岩热演化新指标[J]. 石油学报, 2001, 22(3): 27—31.
Luo Jian, Cheng Keming, Fu Lixin, et al. Acta Petrolei Sinica, 2001, 22(3): 27—31.

(责任编辑 刘志远)