

塔里木盆地寒武系原油微量元素特征及意义

秦欢¹, 杨涛^{1*}, 潘文庆², 陈永权², 张宝收²

1. 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023;

2. 中国石油塔里木油田分公司勘探开发研究院, 库尔勒 841000

摘要: 塔里木盆地是中国最大的内陆含油气盆地, 有关盆地内主力烃源岩层位时代目前仍存在一定争议。油-油对比能够发现原油间的亲缘关系, 明确不同类型原油地球化学特征, 是解决这一问题的有效手段。中深1井及中深1C井发现的中寒武统阿瓦塔格组、下寒武统肖尔布拉克组原油可以作为重要的端元油类型参与油-油对比。本文通过对比两种寒武系原油及盆地内多种轻质原油微量元素组成, 发现根据多种过渡金属元素比值进行聚类分析可将盆地内轻质原油分为I类和II类, Cr/V, Ni/Mn, Ni/Mo比值是原油分类的良好指标。I类原油较II类原油具有较低的Cr/V比及较高的Ni/Mn与Ni/Mo比, 表明其烃源岩沉积环境相对还原。本次分类结果与前人有机地球化学研究相符, 表明无机地球化学指标可作为原油分类的重要参考, 具有较大的应用潜力。

关键词: 塔里木盆地; 寒武系原油; 微量元素; 油-油对比

中图分类号: P618.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-7493 (2018) 06-0822-11

Characteristics and Significances of Trace Elements of Cambrian Crude oil in Tarim Basin

QIN Huan¹, YANG Tao^{1*}, PAN Wenqing², CHEN Yongquan², ZHANG Baoshou²

1. School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China

Abstract: Tarim Basin is the largest inland oil and gas basin in China. The main source rocks of oil in the basin are still controversial. Oil-oil correlation can discern the relationship between crude oils and identify the geochemical characteristics of different types of crude oil, which is an effective method to address this problem. The crude oil from the Awatage Formation of the Middle Cambrian and the Xiaerbulake Formation of the Lower Cambrian in Zhongshen-1 Well and Zhongshen-1C Well serve as important end-member oils for oil-oil comparison. In this study, trace elements characteristics of the two kinds of Cambrian crude oil and a variety of light crude oil were investigated, and results indicate the studied oil can be classified into two groups in terms of trace elements ratios including Cr/V, Ni/Mn and Ni/Mo. The crude oil in group I have lower Cr/V ratios and higher Ni/Mn, Ni/Mo ratios than the crude oil in group II, which may indicate that the source rocks for group I were deposited in a relatively more reducing environment. The classification results are consistent with previous studies based on organic geochemistry, indicating that inorganic geochemical indicators can also be used as indexes for crude oil classification, and have great potential for further application.

Key words: Tarim Basin; Cambrian crude oil; trace elements; oil-oil correlation

Corresponding Author: YANG Tao, Associate Professor; E-mail: yangtao@nju.edu.cn

收稿日期: 2018-03-19; 修回日期: 2018-04-29

基金项目: 国家“十三五”科技重大专项 (2016ZX05004-004)

作者简介: 秦欢, 男, 1993年生, 硕士研究生, 主要从事油源对比研究; E-mail: Qinhuannju@qq.com

*通讯作者: 杨涛, 男, 副教授, 主要从事无机地球化学分析研究; E-mail: yangtao@nju.edu.cn

1 引言

塔里木盆地是中国最大的内陆含油气盆地,先后在寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系、石炭系及白垩系等十余个层系中发现了工业性油气流(潘文庆等, 2015), 发现了塔河、哈拉哈塘、塔中等多个亿吨级的大型油气田, 探明海相油气储量超过 25×10^8 t 当量(朱光有等, 2011)。目前一般认为塔里木盆地海相原油主要源于寒武—奥陶系, 但具体层位尚存在争议, 存在中上奥陶统 (O_2-O_3), 寒武系—下奥陶统 ($C-O_1$) 及多源混合等观点(张水昌, 2000; 赵靖舟, 2001; 王大锐和宋力生, 2002; 张水昌等, 2002; 朱光有等, 2011; Hu et al., 2016; Huang et al., 2016, 2017; Zhan et al., 2017)。以生物标志物(包括部分多环芳烃)为指标的油源对比发现盆地内原油多数源于 O_2-O_3 (Chu et al., 2012; Fang et al., 2015), 但 O_2-O_3 有效烃源岩厚度有限且有机碳含量(TOC)低, 使得这些对比的可靠性受到怀疑(赵靖舟, 2001; Deng et al., 2002)。塔东地区缺失奥陶系烃源岩, 以塔东2井样品为寒武系端元油的碳同位素研究则支持原油为多源混合的观点(Mi et al., 2007; Li et al., 2010, 2015; Chu et al., 2012), 但作为端元的塔东2井样品受次生变化影响较大(马安来等, 2005)。硫同位素证据则指示原油主要来自 $C-O_1$ 烃源岩, 但亦不排除生物降解作用的影响(Cai et al., 2009; 2015)。总体而言, 取心资料缺乏, 原油的高成熟度及普遍存在的次生变化使得油源对比工作相对困难, 生物标志化合物、碳同位素证据的多解性使得直接有效的证据尚未出现(朱光有等, 2016)。

2013年塔中地区中深1井、中深1C井于中寒武统阿瓦塔格组、下寒武统肖尔布拉克组首次钻得寒武系盐层下工业油气流, 是塔里木盆地油气勘探史上的重要突破。有学者认为由于中寒武统蒸发盐岩层的遮挡作用, 盐层之上的中上奥陶统烃源岩形成油气无法“倒灌”进入盐下储层, 寒武系盐下油气藏为中下寒武系烃源岩原生形成, 可以代表一种端元油类型(王招明等, 2014)。将其与盆地内油气进行比对可以作为解决长久以来主力烃源岩之争的突破口(王招明等, 2014)。但又有有机地球化学证据表明中深1井、中深1C井油气具有多种来源, 阿瓦塔格组油气来自中上奥

陶统烃源岩形成的油气沿断裂侧向运移成藏, 而肖尔布拉克组气藏为中下寒武统烃源岩生成后垂直运移成藏(Li et al., 2015; 宋到福等, 2016; 王道伟等, 2016)。虽然尚未存在明确结论, 这些研究仍可表明将寒武系原油与盆地内其他原油对比能够为烃源岩问题的解决提供进一步的依据。

由于寒武系原油属于成熟度高的低凝、低黏度、低含蜡的轻质原油, 用于对比的常规生物标志物甾烷、萜烷等含量低, 且部分生物标志物如伽马蜡烷等可受热成熟作用影响, 为油—油对比带来一定困难(王招明等, 2014; 李中璇等, 2016)。针对此类原油, 除原油轻烃族组成特征等有机地球化学指标外, 无机组分继承了生烃有机质及其沉积环境的特有微量元素组成, 具有一定的指示意义(王招明等, 2014; 李中璇等, 2016), 可用于油—油对比、油—源对比, 与有机地球化学指标结合使用, 是常规有机地球化学研究的重要补充手段。如多种过渡族金属元素, 尤其是氧化还原敏感元素及稀土元素组成特征是进行油—油对比、油—源对比最具潜力的无机指标(赵孟军等, 1996; 赵增义等, 2007; 杨春茹, 2011; 曹剑等, 2012; 陈哲龙等, 2017)。最近有研究者尝试利用微量元素对准噶尔盆地玛湖凹陷混源原油进行分类划分, 发现原油富集 V, Cr, Ni, Cu, Mo 等过渡族金属元素而缺乏稀土元素, 以 V/Ni, Co/Ni, Cr/Mo 等多种元素含量比值作为油源对比指标, 有效识别了三种不同来源的原油及两类混源油, 证实微量元素可以作为复杂高熟条件下原油类型划分及油源对比的有效工具(陈哲龙等, 2017)。

塔里木盆地原油无机地球化学研究开展较早, 上世纪90年代即有学者尝试通过原油微量元素特征区分海陆相原油(赵孟军等, 1996)。但在区域海相原油之间的微量元素特征比对上研究尚欠深入, 尚未确立区域上具有分类指示意义的微量元素指标。最近则有学者尝试利用稀土元素及过渡金属元素进行油源对比, 指出塔中地区原油可能存在混源(Jiao et al., 2011)。对本文通过选取寒武系原油与塔里木盆地不同地区成熟度较高的轻质原油样品进行微量元素测试, 尝试识别不同种类的塔里木盆地海相轻质原油, 作为确认主力烃源岩的证据补充, 并提出有潜力的可进一步应用于油源对比的微量元素指标, 为油源对比无机

指标的进一步应用提供实例。

2 地质背景

塔里木盆地位于中国新疆南部,夹持于天山、昆仑山和阿尔金山之间。内部可划分为“四隆五坳”9个二级构造单元,分别为库车坳陷、塔北隆起、北部坳陷、西南坳陷、巴楚隆起、塔中隆起、东南隆起、塘古坳陷和东南坳陷(图1)。区域内主要发育寒武-奥陶系海相烃源岩,根据沉积环境可以分为克拉通边缘欠补偿盆地相烃源岩和克拉通内坳陷盆地台地相烃源岩两种类型;根据岩石类型可分为碳酸盐岩烃源岩和泥质岩烃源岩。下寒武统烃源岩分布于柯坪、库鲁克塔格露头区与盆地东部地区,主要表现为台地内凹陷、盆地相沉积的黑色泥灰岩、泥质灰岩夹灰

质、硅质泥岩;中寒武统烃源岩主要分布在盆地西部的巴楚蒸发泻湖相区,岩性为泥质白云岩。下寒武统玉尔吐斯组台地内凹陷、斜坡与盆地相区烃源岩品质要优于中寒武统蒸发泻湖相烃源岩,且分布范围远大于中寒武统烃源岩;中奥陶统烃源岩主要分布于东部盆地相区及柯坪地区萨干干组地层;上奥陶统烃源岩在塔中北斜坡及塔北地区,为良里塔格组台缘斜坡灰泥丘相暗色泥灰岩、泥质条带灰岩及灰质泥岩(图2,高志勇等,2007;潘文庆等,2015)。

本次研究中采用的寒武系原油来自塔中地区中深1井、中深1C井。中深1井、中深1C井位于塔中隆起北坡,所处地区地层发育较为齐全,仅缺失侏罗系地层(任建业等,2011)。钻井位置位于塔中1号断裂带,断裂切割上震旦统、寒武系、



图1 塔里木盆地构造分带及采样位置图(据潘文庆等,2015)

Fig. 1 Tectonic and the position of research points in Tarim Basin

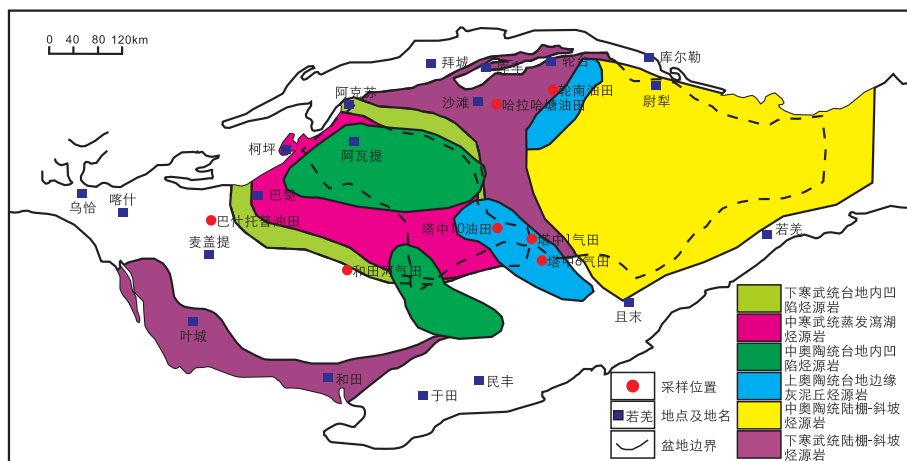


图2 塔里木盆地寒武-奥陶系烃源岩分布图(据高志勇等,2007;潘文庆等,2015)

Fig. 2 Distribution of Cambrian-Ordovician source rocks in Tarim Basin

奥陶系地层以及前震旦系基底，并伴生一系列北东走向滑断裂。目前发现的油气大部分处于断裂带上及其周边，断裂为油气运移主要通道（Cai et al., 2001; 邬光辉等, 2012）。

中深1井于中寒武统阿瓦塔格组中获得了工业天然气流与9.8 t/d的挥发油，于下寒武统肖尔布拉克组见天然气流。中深1C井为中深1井的侧钻井，在中寒武统阿瓦塔格组地层未见油气显示，在下寒武统肖尔布拉克组中获得了工业天然气流，并伴生产出0~6.3 t/d凝析油（Cai et al., 2001; 邬光辉等, 2012）。钻井位置缺失下寒武统玉尔吐斯组与震旦系，下寒武统由肖尔布拉克组与吾松格尔组构成，肖尔布拉克组直接覆于前震旦系基底（图3）。吾松格尔组以膏质泥晶白云岩为主；肖尔布拉克组分为两段，上段为含膏泥粉晶白云岩，下段为砂质砂屑鲕粒白云岩。中寒武统沙依里克组与阿瓦塔格组发育完整：沙依里克组以砂屑-细晶白云岩为主；阿瓦塔格组上段为含膏云岩与藻云岩互层，下段为膏质泥晶白云岩（王招明等, 2014）。除中深1井、中深1C井寒武系盐层之下阿瓦塔格组、肖尔布拉克组发现的油气外，已发现的海相原油主要分布于塔北、塔西南、塔中地区。

考虑到生物降解、水洗作用等因素可能对原油微量元素组成造成复杂影响（Galarraga et al., 2008），样品选取过程中避免选择物化性质与寒武系原油差异较大的样品，而选取三个地区典型油气田钻井轻质原油样品进行对比。这些原油有4个来自哈拉哈塘油田（包括跃满区块），5个来自和田河气田，7个来自塔中6气田、塔中10油田，3个分别来自轮南油田、巴什托普油田、塔中1气田；产出层位主要为奥陶系白云岩储层，与石炭系灰岩储层（表1），整体为成熟度较高的低凝、低黏度、低含蜡挥发油。

3 实验方法（原油样品采集与处理）

根据前人实验结果，非挥发性元素（如金属元素）在灰化法处理过程中无损失或损失极小（张金生等, 2005），因此，本次实验中所有原油样品均使用灰化法进行无机化处理。灰化流程主要参照前人方法（索金玲等, 2013; 田华等, 2014）并稍加改进，具体步骤如下：（1）将原油样品混合均匀后取5g原油于石英坩埚中；（2）将石英坩埚放在电热板上

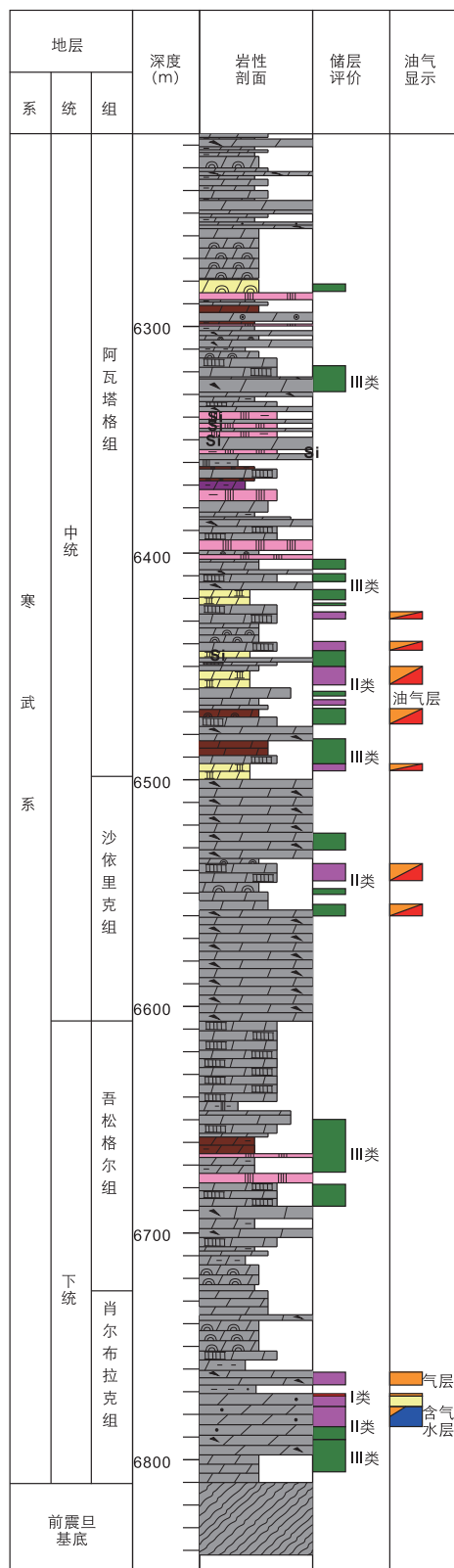


图3 中深1井中下寒武统综合柱状图
(据王招明等, 2014)

Fig. 3 Composite columnar section for Middle-Low Cambrian reservoir of Zhongshen-1 Well

表1 塔里木盆地原油信息及部分微量元素分析结果

Table 1 Details and analysis of some trace elements of crude oil in Tarim Basin

编号	位置	深度 (m)	层位	微量元素含量 (×10 ⁻⁹ g)								
				V	Cr	Mn	Co	Ni	Mo	Cu		
金跃1	哈拉哈塘油田	7154.6~7208.4	O _{2y}	61.0	22.0	4.3	0.22	32.2	0.71	3.97		
热普3	哈拉哈塘油田	6977.2~7040	O	53.5	21.7	3.3	0.28	14.9	2	3.17		
热普301	哈拉哈塘油田	6949.35~7003	O	37.4	29.7	1.5	0.27	12.3	0.92	8.09		
跃满102	哈拉哈塘油田	7249.03~7313	O ₂₊₃	30.2	24.4	1.0	0.11	6.3	0.61	19.02		
轮南631	轮南油田	5800.81~5845	O	38.7	57.4	27.4	0.53	50.5	8.77	71.77		
曲3	巴什托普油田	4307.11~4822.4	C	23.0	21.3	1.3	0.36	13.8	0.63	12.11		
玛4	和田河气田	1800~2041.2	C+O	15.4	43.3	7.4	0.62	31.3	5.44	11.66		
玛4-1	和田河气田	2018~2022	O	10.7	26.1	2.1	0.13	7.0	2.6	14.39		
玛8	和田河气田	1488.56~1529.61	C	10.0	43.3	43.1	0.75	7.7	8.94	54.73		
玛3	和田河气田	1414~1424	C	16.0	42.1	11.4	0.34	5.3	3.44	9.46		
玛3-1	和田河气田	1508~1518	O	41.1	62.6	19.6	0.35	17.0	7.69	5.40		
塔中72	塔中1气田	5125~5130	O	8.5	20.5	2.7	0.11	2.5	0.62	1.32		
塔中103	塔中10油田	3743~3746	C	11.5	28.0	1.7	0.22	4.4	3.49	5.77		
中古43	塔中10油田	4980~5334	O	47.4	21.7	1.0	0.66	13.9	0.86	6.80		
中古2	塔中10油田	5866~5893	O	19.5	22.3	1.0	0.14	7.3	0.7	2.70		
中深1	塔中6气田	6426~6497	C _{2a}	54.0	31.5	2.0	0.19	9.5	0.98	45.68		
中深1C	塔中6气田	6861~6944	C _{1x}	68.5	211.4	32.0	1.23	24.6	17.42	91.29		
塔中1	塔中6气田	3659~3684	O	347.5	52.3	4.5	0.32	56.2	3.79	32.12		
塔中1-1	塔中6气田	3659~3684	O	177.6	37.1	1.5	0.66	24.5	1.8	7.99		
微量元素含量 (×10 ⁻⁹ g) 及比值												
Zn	Cd	Sn	Bi	Ni/V	Cu/V	Cr/V	Ni/Mn	Ni/Cr	Mn/Co	Mo/Co	Ni/Mo	V/(V+Ni)
23.05	0.21	7.19	5.93	0.53	0.07	0.36	7.53	1.47	19.48	3.24	45.31	0.65
17.00	0.11	7.67	4.35	0.28	0.06	0.41	4.54	0.69	11.92	7.28	7.44	0.78
18.02	0.36	9.53	13.49	0.33	0.22	0.79	8.29	0.42	5.59	3.47	13.36	0.75
—	0.09	8.24	8.69	0.21	0.63	0.81	6.23	0.26	8.89	5.33	10.38	0.83
223.59	0.10	15.56	8.65	1.31	1.86	1.49	1.84	0.88	51.32	16.41	5.76	0.43
26.07	0.27	7.41	7.18	0.60	0.53	0.92	10.75	0.65	3.58	1.76	21.86	0.63
40.18	0.21	11.19	0.29	2.03	0.76	2.81	4.21	0.72	12.03	8.82	5.75	0.33
20.72	0.04	8.71	0.16	0.65	1.34	2.43	3.35	0.27	15.55	19.27	2.70	0.61
45.71	0.10	12.53	0.41	0.77	5.47	4.32	0.18	0.18	57.45	11.92	0.86	0.57
28.37	0.10	7.78	0.12	0.33	0.59	2.63	0.46	0.13	33.96	10.26	1.53	0.75
—	0.07	4.95	0.08	0.41	0.13	1.52	0.87	0.27	55.84	21.95	2.21	0.71
—	0.05	6.40	7.23	0.30	0.15	2.41	0.94	0.12	23.58	5.42	4.11	0.77
21.43	0.04	8.67	0.31	0.38	0.50	2.44	2.62	0.16	7.60	15.80	1.26	0.72
—	0.51	7.74	8.49	0.29	0.14	0.46	14.27	0.64	1.47	1.30	16.20	0.77
—	0.12	9.12	19.95	0.37	0.14	1.14	7.05	0.33	7.25	4.92	10.39	0.73
—	2.06	16.80	27.17	0.18	0.85	0.58	4.71	0.30	10.43	5.07	9.69	0.85
327.52	0.28	12.96	0.20	0.36	1.33	3.09	0.77	0.12	26.01	14.16	1.41	0.74
79.02	0.08	11.77	0.21	0.16	0.09	0.15	12.40	1.08	14.27	11.93	14.83	0.86
24.35	0.05	9.92	0.27	0.14	0.04	0.21	16.90	0.66	2.20	2.73	13.58	

注：“—” 低于检查限

200℃以上加热干燥至产生微烟, 然后调低温度至150℃, 持续加热18~20 h使样品完全碳化; (3) 将碳化样品放入马弗炉中550℃灼烧5~8 h进行灰化, 灰化完全时残渣呈白色或浅灰色, 无黑色碳质颗粒, 否则应再次灼烧直至其完全灰化为止; (4) 将坩埚置于电热板上, 加入5 ml浓HCl与2 ml浓HNO₃缓慢加热溶解并蒸至湿盐状, 后用2% HNO₃溶解并加入Rh元素作内标并定容待测。微量元素测定在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室进行, 分析仪器为高分辨率等离子质谱仪(Element-XR, ThermoFisher), 微量元素含量大于10⁻⁹g时相对误差小于5%, 含量小于10⁻⁹g时的相对误差小于10%。

4 结果与讨论

测试表明, 轻质原油样品中可检测微量元素约40种, 主要包括为Li, V, Ni, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Pb等。部分样品可检出REE, 主要为La, Er, Dy, Yb等。原油中微量元素多富集于沥青质中而轻质原油沥青质含量低, 原油灰化分中各微量元素含量总体偏低。同时, 不同元素在原油生成运移过程中的地球化学行为不同, 应首先选择含量较高、差异相对明显且主要指示原始沉积环境的微量元素作为典型指标(陈哲龙等, 2017)。

本研究选取的轻质原油样品稀土元素含量极低, 易受地质因素影响且在测试过程中误差较大, 不宜作为对比指标。而多种碱金属、碱土金属元素(如Li, Sr, Ba等)虽然含量较高, 由于其活性较

大, 易受后期次生变化影响而指示效果较差。过渡族金属元素在原油中可以金属有机化合物的形式稳定存在, 这些金属有机化合物与其烃源岩有机质干酪根有着良好的继承性, 同时多种过渡族金属元素具有多种价态而被称为氧化还原敏感元素, 其组成受到烃源岩沉积环境氧化还原条件控制, 能够区分不同烃源岩(Shi et al., 2015)。前人研究表明V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等过渡族金属元素在原油分类上有着良好的应用(Hitchon and Filby, 1984; Curiale, 1987; 陈哲龙等, 2017)。一般认为原油运移、成熟和其他过程对单个元素的含量有一定影响, 但对一些过渡族金属元素比值如V/Ni, V/Cr, Ni/Co, Ni/Mo等影响不大, 能够反映烃源岩差异(Hitchon and Filby, 1984; Curiale, 1987; 陈哲龙等, 2017), 故本文主要采用多种过渡族金属元素比值作为对比指标。

4.1 两种寒武系原油对比

对比阿瓦塔格组原油与肖尔布拉克组原油微量元素数据发现, 肖尔布拉克组原油各微量元素丰度普遍高于阿瓦塔格组挥发油, Cr, Mn, Co, Ga, Sr, Zr, Nb, Mo, Fe, Zn等元素差异显著可达5倍以上, 而阿瓦塔格组原油Li, Cd, Sn, Pb, Bi元素丰度高于肖尔布拉克组原油。从微量元素PAAS标准化分布图(图4)可见, 两种原油多种元素分布特征存在一定差异: 中深1井阿瓦塔格组原油V, Cr元素丰度差异不大, Cd元素含量高于Mo元素, Bi元素相对富集而缺少Zn, Nb元素; 中深1C井肖尔布拉克组原油Cr元素显著高于V元素, Mo元素丰度高于Cd元素, Zn, Nb元素丰

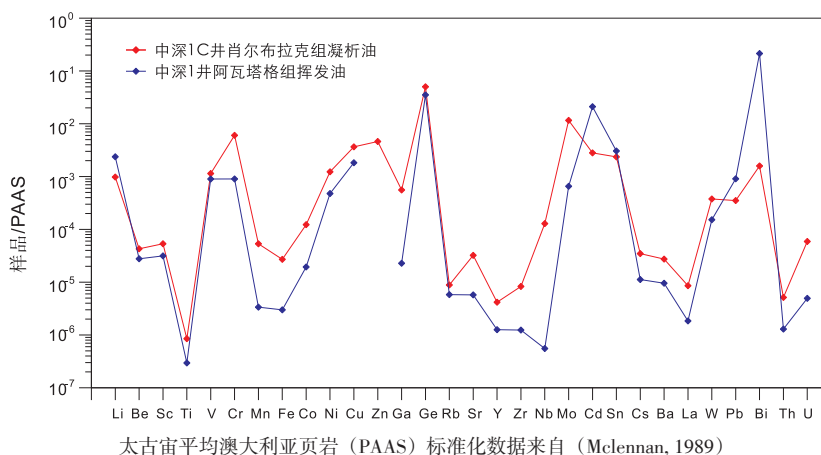


图4 塔里木盆地寒武系原油微量元素特征

Fig. 4 PAAS-normalized transition-family metal elements in Cambrian crude oil

度相对较高。

相应的多种用于比对的微量元素比值亦存在差异,如肖尔布拉克组原油 Cr/V 比值较阿瓦塔格组原油高,而 Ni/Mo 比值较低;部分比值差异则不大,如两种原油 V/(V+Ni) 比值分别为 0.85, 0.74 等。总体而言,两种原油存在一定相似性,主要表现为富 V 贫 Ni, V/Ni 比均大于 1 等海相原油特征, V/(V+Ni) 均大于 0.46、过渡族金属元素富集而稀土元素缺乏,指示烃源岩沉积于缺氧还原环境。而多种金属元素差异暗示两种原油烃源岩有所区别,主要包括 Cr, Mn, Fe, Zn, Nb, Mo, Cd, Bi 等。在利用寒武系原油作为端元油进行油-油对比时应考虑其烃源岩的潜在差异。

4.2 原油样品聚类分析

基于样品多种元素丰度的聚类分析是辨析地质样品来源的重要手段,已应用于油气地球化学研究 (Akinlua et al., 2010; Shi et al., 2015)。选取一系列过渡族金属元素比值 Ni/V, Cu/V, Cr/V, Ni/Mn, Ni/Cr, Mn/Co, Zn/Co, Mo/Co, Ni/Co, Ni/Cu, Ni/Mo, U/Th 进行聚类分析,对原油进行分类 (图 5),可以发现塔里木盆地轻质原油主要可分为两类,阿瓦塔格组原油与肖尔布拉克组原油差异明显,不具亲缘关系或亲缘关系较为微弱。

中深 1 井阿瓦塔格组原油与塔北哈拉哈塘油田跃满、热普区块,以及塔中 10 油田中古 43 井轻质原油亲缘关系最为密切,并与塔北地区金跃 1 井,塔中地区塔中 1 井、中古 43 井,塔西南地区曲 3 井具有一定亲缘关系,可共同归为 I 类原油;中深 1C 井肖尔布拉克组原油则与和田河气田亲缘性较好,并与塔中 72 井、塔中 103 井、轮南 631 井相

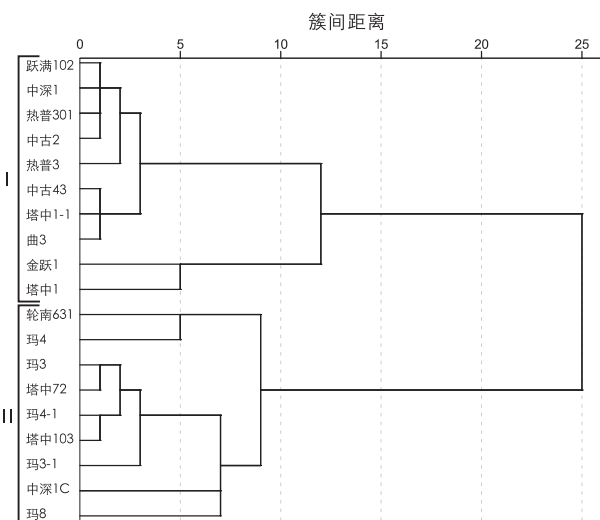


图 5 塔里木盆地原油样品聚类分析

Fig. 5 Cluster analysis on representative crude oils from Tarim Basin

似,归为 II 类原油。轮南 631、塔中 1 等井位原油可能受到混源影响,与前人生物标志物、碳同位素等研究印证 (钱一雄等, 2007; 李素梅等, 2010)。为了 (半) 定量地区分不同种类原油,将微量元素数据 PAAS 标准化后作过渡金属族元素比值分布图 (图 6),发现 II 类原油在 Cr/V, Ni/Mn, Ni/Mo 等比值差异明显,而 Ni/Co, U/Th 等比值则无明显区别。

具体数值上, I 类原油 Ni/V 比值相对较低,分布范围为 0.14~0.60, II 类原油则为 0.30~2.03; Cu/V 比值上, I 类原油为 0.04~0.63, II 类原油为 0.13~5.47, II 类原油较高; Cr/V 比值上, II 类原油明显高于 I 类原油,分别为 1.49~3.43, 0.15~1.14; Ni/Mn 比值则相反, I 类原油较高为 4.54~16.90, II 类原油则为 0.18~4.21; Mn/Co 比值 I 类原油为 1.47~

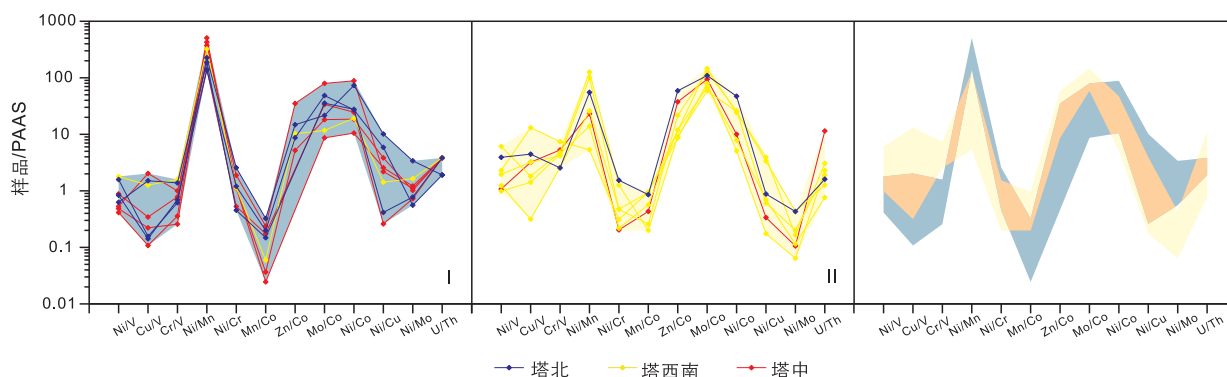


图 6 塔里木盆地原油过渡金属族元素比值特征 (PAAS 标准化)

Fig. 6 Composition of PAAS-normalized transition-family metal elements in crude oils from Tarim Basin

19.48, 总体上小于II类原油, II类原油除塔中103井样品为7.60, 玛4井两个样品为12.03, 15.55外, 其余分布于23.58~57.45; I类原油Mo/Co比值除热普3、塔中1两个样品为7.28, 11.93外, 均分布于1.30~5.33, II类原油则为5.42~21.95; Ni/Mo比值上则有I类原油大于II类原油, 分别为7.44~45.31, 0.86~5.76。Cr/V, Ni/Mn, Ni/Mo比值能够对原油进行很好地区分(图7)。I类原油以低Cr/V, 高Ni/Mo, Ni/Mn区别于II类原油高Cr/V, 低Ni/Mo, Ni/Mn。一般而言, 可以通过Cr/V, 小于1.0, Ni/Mn比大于5.0, Ni/Mo比大于6.0来区别I、II类原油。

I类原油分布在塔中地区塔中I号断裂带、塔北地区哈拉哈塘凹陷附近及塔西南地区巴什托普油田; II类原油除塔中地区外还分布于塔西南地区和田河气田及塔北地区轮南油田。轻烃族组成特征及常规生物标志物证据表明, 阿瓦塔格组原油与哈拉哈塘凹陷周边原油样品均具有相对富链烷烃、贫芳香烃的特征, 且在甾烷与藿烷特征方面相似, 并受到碳同位素证据支持; 巴什托普油田与和田河气田原油在 C_6 ~ C_{15} 轻烃族组成特征上存在较大区别, 而与塔北原油相似(刘得光和王绪龙, 1997; 崔景伟等, 2015); 和田河气田油气及肖尔布拉克组原油与寒武系烃源岩多种生物标志物参数符合较好(崔景伟等, 2013; 宋到福等, 2016; 王道伟等, 2016); 轮南油田原油含三甲基苯基类异戊二烯化合物, 其烃源岩形成于强还原环境, 且多种生物标志物与寒武系烃源岩相符(卢鸿等, 2004; 史

鸿祥等, 2005)。有机地化研究与无机地球化学指标分类结果相符合, 表明原油微量元素组成在塔里木盆地原油来源问题上有着良好的应用前景。

4.3 原油分类解释及其指示意义

目前原油微量元素组成中氧化还原敏感元素应用较为广泛, 相应研究较为深入, 而塔里木盆地两类轻质原油在V, Cr, Mn, Ni, Mo等氧化还原敏感元素上存在差异, 反映其烃源岩沉积环境存在差异。

V元素具有多级氧化价态, 在氧化环境下, V元素以正五价的钒酸根离子形式存在, 在弱还原环境下则形成可溶的 VO^{2+} , $VO(OH)_3^-$ 或不溶的 $VO(OH)_2$, 而在硫化环境中形成不溶的 V_2O_3 或 $V(OH)_3$ (Helz et al., 1996); Cr元素在含氧水体中以正六价的形式存在于可溶铬酸盐中, 或以正三价态形成 $Cr(H_2O)_4(OH)^{2+}$ 稳定存在(Calvert and Pedersen, 1993), 而在缺氧还原的环境下则以正三价形式与腐殖酸形成复杂络合物或氢氧化物吸附在铁锰氢氧化物表面, 但一般不形成难溶的硫化物沉淀(Algeo and Maynard, 2004); Ni元素在氧化环境中以可溶于水的 Ni^{2+} 或 $NiCl^+$ 离子形式存在, 在缺氧还原的环境中Ni易与有机质形成有机金属配位体在沉积物中富集, 而在硫化环境中生成难溶的NiS进入沉积物中富集, 但是该反应动力学过程很慢(Huerta-Diaz and Morse, 1992)。Mo元素可以在氧化环境中以钼酸根形式存在于水体中, 而在硫化缺氧环境中可与 HS^- 或腐殖酸形成难溶的Mo化合物在沉积物中富集(Crusius et al., 1996; Helz et al.,

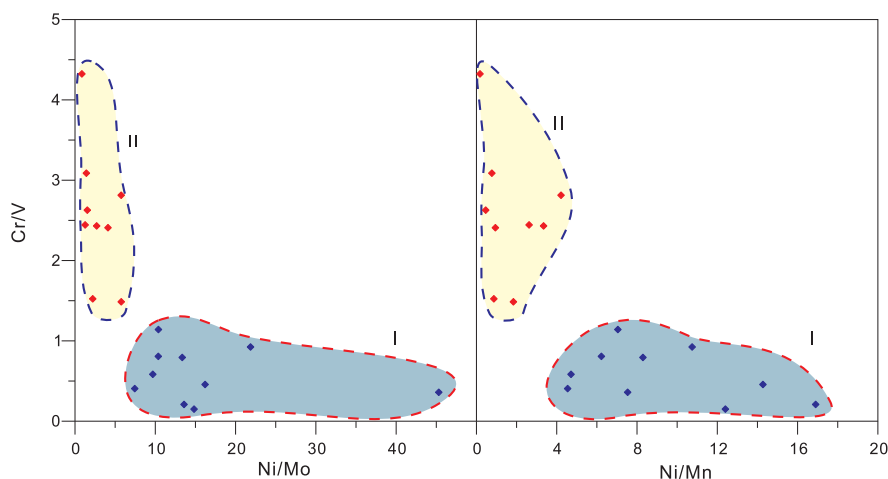


图7 塔里木盆地轻质原油类型划分散点图

Fig. 7 Scatter diagram charts of trace elements for crude oil in this study

1996), 同时在富含有机物的缺氧环境中也可发现Mo元素的富集, 且其富集程度随沉积物-水体界面的还原程度增加而增加, 常指示持续缺氧环境(Vorlicek and Helz, 2002; Meyers et al., 2005); Mn元素在氧化环境中主要以正三价、正四价形成难溶的氧化物或氢氧化物, 而在缺氧环境中可形成可溶的二价锰富集于海水中, 也可形成锰的碳酸盐、氢氧化物或氧化物沉淀, 故一般不能判断氧化还原环境(Crusius et al., 1996; Cruse and Lyons, 2004), 但通过Mn的氧化-还原循环能够加速富集其他微量元素(Morford et al., 2005), 如Mo元素容易吸附在Mn的氢氧化物表面, 而Cd在缺乏Mn的水体中会自发富集于沉积物中(Gobeil et al., 1997; Siebert et al., 2015)。

虽然这些元素大多具有还原条件下富集于沉积物中的特征, 但元素性质差异导致其富集速率及富集程度存在差异。随着沉积环境还原程度增大, V元素较Cr元素更易富集, 其Cr/V比值将降低, 而由于Ni元素的富集与Mn元素的溶解, 其Ni/Mo, Ni/Mn比值增大, 这些比值已在区分沉积环境上的实践取得了良好的应用效果。原油微量元素组成继承自烃源岩, I类原油较II类原油具有低Cr/V比值及相对高的Ni/Mo, Ni/Mn比, 表明两类原油为不同种类烃源岩生成, I类原油烃源岩沉积环境相对还原。有机地球化学研究同样发现属于II类的肖尔布拉克组原油姥植比(Pr/Ph值)为1.81, 具有显著姥鲛烷优势, I类阿瓦塔格组原油则为1.07, 呈姥鲛烷与植烷的丰度均势, 表明肖尔布拉克组原油的主力烃源岩沉积环境可能更偏氧化(Gobeil et al., 1997; Siebert et al., 2015)。

考虑到前震旦基底已高度变质, 且肖尔布拉克组原油与寒武系烃源岩在生物标志物上的相似性(宋到福等, 2016), 可以认为肖尔布拉克组原油源自下寒武统烃源岩, 结合其相对氧化的沉积环境, 可以推测II类原油主要来自下寒武统斜坡相烃源岩。而I类原油尚不能确定其烃源岩。塔西南地区巴什托普油田曲3井样品属于I类原油, 而从目前的钻井及露头剖面资料来看, 曲3井所处的巴什托普断裂构造带周边中上奥陶统烃源岩广泛受剥蚀而缺失, 仅在巴楚凸起南部存在优质中上奥陶统烃源岩(吕修祥等, 2002), 若基于其“主力烃源岩为中上奥陶统烃源岩”的假设, 则表明

区域内可能存在尚未被钻井揭示的局部中上奥陶统烃源岩; 若基于其“主力烃源岩为寒武系一下奥陶统烃源岩”的假设, 则其可能来自中寒武统一下奥陶统烃源岩。

5 结论

(1) 塔中地区盐下寒武系阿瓦塔格组、肖尔布拉克组原油虽在多种海相原油指标上存在相似性, 但多种微量元素(主要为氧化还原敏感元素)组成特征上存在差异, 阿瓦塔格组原油V、Cr元素富集程度相近, Cd, Bi元素相对富集而缺少Zn, Nb元素; 肖尔布拉克组原油Cr较V元素显著富集, Mo, Zn, Nb元素丰度相对较高, 表明其烃源岩沉积环境有所区别, 肖尔布拉克组原油的烃源岩沉积环境相对氧化。

(2) 塔里木盆地轻质原油微量元素组成具有显著差异与相似性, 根据过渡金属族元素组成特征主要可分为两类。分类结果与有机地化研究相符, 应用潜力较大。Cr/V, Ni/Mn, Ni/Mo等指标可以作为区分原油的有效无机地球化学指标。在Cr/V比值上, 有着I < II的特征, II类原油为1.49~3.43, I类原油为0.15~1.14; Ni/Mn, Ni/Mo比上有I > II类原油的特征, I类原油为4.54~16.90、7.44~45.31, II类原油为0.18~4.21, 0.86~5.76。阿瓦塔格组原油、肖尔布拉克组原油分别属两类原油, 表明塔里木盆地原油主力烃源岩可能存在多种, Cr/V, Ni/Mn, Ni/Mo比值可作为轻质原油进一步油源对比的有利指标。

(3) 塔里木盆地原油具有显著的空间差异性, 暗示塔里木盆地原油多种烃源岩区域分布上有所差异。目前一般认为肖尔布拉克组原油来自下寒武统烃源岩, 推测II类原油主力烃源岩主要为下寒武统烃源岩; 而阿瓦塔格组原油与哈拉哈塘凹陷原油均属I类原油, 有着良好的亲缘关系, 是该区域主力烃源岩来自满加尔凹陷又一证据, 广泛发育的走滑断裂是潜在的油气运移通道, 而其主力烃源岩仍需进一步研究确认。

参考文献 (References):

- 曹剑, 吴明, 王绪龙, 等. 2012. 油源对比微量元素地球化学研究进展[J]. 地球科学进展, 27(9): 925-936.
- 陈哲龙, 柳广弟, 王绪龙, 等. 2017. 微量元素在混源油类型划分及油源对比中的应用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 41(6):

- 50-63.
- 崔景伟, 王铁冠, 胡健, 等. 2013. 塔里木盆地和田河气田轻质油成熟度判定及其油源意义[J]. 石油与天然气地质, 34(1): 27-36.
- 崔景伟, 王铁冠, 李美俊, 等. 2015. 塔西南地区原油轻烃特征及成因类型[J]. 天然气地球科学, 26(07): 1354-1364.
- 高志勇, 张水昌, 张兴阳, 等. 2007. 塔里木盆地寒武-奥陶系海相烃源岩空间展布与层序类型的关系[J]. 科学通报, 52(S1): 70-77.
- 李素梅, 庞雄奇, 杨海军, 等. 2010. 塔里木盆地海相油气源与混源成藏模式[J]. 地球科学-中国地质大学学报, 35(4): 663-673.
- 李中璇, 徐志明, 王招明, 等. 2016. 哈拉哈塘凹陷原油地球化学特征及油源判识[J]. 新疆石油地质, 37(6): 667-673.
- 刘得光, 王绪龙. 1997. 塔里木盆地西南坳陷油气源研究[J]. 沉积学报, 15(02): 35-39.
- 卢鸿, 孙永革, 彭平安. 2004. 轮南油田原油中三甲苯基类异戊二烯化合物的检出及其意义[J]. 高校地质学报, 10(2): 283-289.
- 吕修祥, 周新源, 皮学军, 等. 2002. 塔里木盆地巴楚凸起油气聚集及分布规律[J]. 新疆石油地质, 23(6): 489-492.
- 马安来, 张水昌, 张大江, 等. 2005. 塔里木盆地塔东2井稠油有机地球化学特征[J]. 新疆石油地质, 26(2): 148-151.
- 潘文庆, 陈永权, 熊益学, 等. 2015. 塔里木盆地寒武统烃源岩沉积相研究及其油气勘探指导意义[J]. 天然气地球科学, 26(7): 1224-1232.
- 钱一雄, 马安来, 陈强路, 等. 2007. 塔中西北部中1井区志留系油砂的地球化学特征[J]. 石油实验地质, 29(3): 286-291.
- 任建业, 胡德胜, 阳怀忠, 等. 2011. 塔中隆起带断裂系统及其对碳酸盐岩台地的控制[J]. 中国地质, 38(4): 935-944.
- 史鸿祥, 徐志明, 林峰, 等. 2005. 塔里木盆地轮南油田油源分析及勘探前景[J]. 新疆石油地质, 26(6): 623-626.
- 宋到福, 王铁冠, 李美俊. 2016. 塔中地区中深1和中深1C井盐下寒武系油气地球化学特征及其油气源判识[J]. 中国科学(D辑), 46(01): 107-117.
- 索金玲, 吴珊, 张金龙, 等. 2013. 坩埚灰化-ICP-AES法测定管输原油中金属元素含量[J]. 石油炼制与化工, 44(4): 100-104.
- 田华, 欧彦伟, 钱梅, 等. 2014. 干法灰化-电感耦合等离子体发射光谱法测定原油中重金属含量[J]. 石油炼制与化工, 45(2): 90-94.
- 王大锐, 宋力生. 2002. 论我国海相中上奥陶统烃源岩的形成条件——以塔里木盆地为例[J]. 石油学报, 23(1): 31-34, 39.
- 王道伟, 王铁冠, 李美俊, 等. 2016. 塔中隆起中深5井与中深1井和烷基分布特征与油源启示[J]. 地球化学, 45(5): 451-461.
- 王招明, 谢会文, 陈永权, 等. 2014. 塔里木盆地中深1井寒武系盐下白云岩原生油气藏的发现与勘探意义[J]. 中国石油勘探, 19(2): 1-13.
- 邬光辉, 杨海军, 屈泰来, 等. 2012. 塔里木盆地塔中隆起断裂系统特征及其对海相碳酸盐岩油气的控制作用[J]. 岩石学报, 28(3): 87-99.
- 杨春茹. 2011. 微量金属元素分布特征在海洋溢油鉴别方面的研究[D]. 上海海洋大学.
- 张金生, 李丽华, 金钦汉. 2005. 微波消解-微波等离子体炬原子发射光谱法测定原油和渣油中的铁、镍、铜和钠[J]. 分析化学, 33(5): 690-694.
- 张水昌. 2000. 塔里木盆地中上奥陶统油源层地球化学研究[J]. 石油学报, 21(6): 23-28.
- 张水昌, 梁狄刚, 黎茂稳, 等. 2002. 分子化石与塔里木盆地油源对比[J]. 科学通报, 47(z1): 16-23.
- 赵靖舟. 2001. 塔里木盆地北部寒武-奥陶系海相烃源岩重新认识[J]. 沉积学报, 19(1): 117-124.
- 赵孟军, 黄第藩, 廖志勤, 等. 1996. 原油中微量元素地球化学特征[J]. 石油勘探与开发, 23(03): 19-23.
- 赵增义, 赵建华, 王海静, 等. 2007. 准噶尔盆地微量元素的分布特征及其应用[J]. 天然气勘探与开发, 30(2): 30-32, 40.
- 朱光有, 崔洁, 杨海军, 等. 2011. 塔里木盆地塔北地区具有寒武系特征原油的分布及其成因[J]. 岩石学报, 27(8): 2435-2446.
- Akinlua A, Adekola S A, Swakamisa O, et al. 2010. Trace element characterisation of Cretaceous Orange Basin hydrocarbon source rocks [J]. Applied Geochemistry, 25(10): 1587-1595.
- Algeo T J and Maynard J B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems [J]. Chemical Geology, 206(3-4): 289-318.
- Cai C, Hu W and Worden R H. 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambro-Ordovician carbonates in Central Tarim [J]. Marine and Petroleum Geology, 18(6): 729-741.
- Cai C, Zhang C, Cai L, et al. 2009. Origins of Palaeozoic oils in the Tarim Basin: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers [J]. Chemical Geology, 268(3): 197-210.
- Cai C, Zhang C, Worden R H, et al. 2015. Application of sulfur and carbon isotopes to oil-source rock correlation: A case study from the Tazhong area, Tarim Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 83-84: 140-152.
- Calvert S E and Pedersen T F. 1993. Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record [J]. Marine Geology, 113(1-2): 67-88.
- Chu P Y, Hsu N C, Liao A T, et al. 2012. Correlation of crude oils and oil components from reservoirs and source rocks using carbon isotopic compositions of individual n-alkanes in the Tazhong and Tabei Uplift of the Tarim Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 52(7): 686-695.
- Cruse A M and Lyons T W. 2004. Trace metal records of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales [J]. Chemical Geology, 206(3): 319-345.
- Crusius J, Calvert S, Pedersen T, et al. 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition [J]. Earth and Planetary Science Letters, 145(1-4): 65.
- Curiale J A. 1987. Distribution of Transition Metals in North Alaskan Oils [M]. Washington D C: American Chemical Society: 135-145.
- Deng F, Cheng Z, Shao B, et al. 2002. Dynamics for multistage pool formation of Lunnan low uplift in Tarim Basin [J]. Neuroscience Bulletin, 47(s1): 128-138.
- Fang R, Li M, Wang T G, et al. 2015. Identification and distribution of pyrene, methylpyrenes and their isomers in rock extracts and crude oils [J]. Organic Geochemistry, s 83-84: 65-76.
- Galarraga F, Reategui K, Martínez A, et al. 2008. V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 61(1): 9-14.
- Gobeil C, Macdonald R W and Sundby B. 1997. Diagenetic separation of cadmium and manganese in suboxic continental margin sediments [J].

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 61: 4647–4654.
- Helz G R, Miller C V, Charnock J M, et al. 1996. Mechanism of molybdenum removal from the sea and its concentration in black shales: EXAFS evidence [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(19): 3631–3642.
- Hitchon B and Filby R H. 1984. Use of trace elements for classification of crude oils into families—Example from Alberta, Canada [J]. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists (AAPG)*, 68(7): 838–849.
- Hu S, Wilkes H, Horsfield B, et al. 2016. On the origin, mixing and alteration of crude oils in the Tarim Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 97: 17–34.
- Huang H, Zhang S, Gu Y, et al. 2017. Impacts of source input and secondary alteration on the extended tricyclic terpane ratio: A case study from Palaeozoic sourced oils and condensates in the Tarim Basin, NW China [J]. *Organic Geochemistry*, 112: 158–169.
- Huang H, Zhang S and Su J. 2016. Palaeozoic oil–source correlation in the Tarim Basin, NW China: A review [J]. *Organic Geochemistry*, 94: 32–46.
- Huerta-Diaz M A and Morse J W. 1992. Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(7): 2681–2702.
- Jiao W, Yang H, Zhao Y, et al. 2011. Application of trace elements in the study of oil-source correlation and hydrocarbon migration in the Tarim Basin, China [J]. *Energy Exploration & Exploitation*, 28(6): 451–466.
- Li S, Amrani A, Pang X, et al. 2015. Origin and quantitative source assessment of deep oils in the Tazhong Uplift, Tarim Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 78: 1–22.
- Li S, Pang X, Jin Z, et al. 2010. Petroleum source in the Tazhong Uplift, Tarim Basin: New insights from geochemical and fluid inclusion data [J]. *Organic Geochemistry*, 41(6): 531–553.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes [J]. *Reviews in Mineralogy*, 21(8): 169–200.
- Meyers S R, Sageman B B and Lyons T W. 2005. Organic carbon burial rate and the molybdenum proxy: Theoretical framework and application to Cenomanian–Turonian oceanic anoxic event 2 [J]. *Paleoceanography*, 20(2): PA2002.
- Mi J K, Zhang S C, Chen J P, et al. 2007. The distribution of the oil derived from Cambrian source rocks in Lunnan area, the Tarim Basin, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 52(1): 133–140.
- Morford J L, Emerson S R, Breckel E J, et al. 2005. Diagenesis of oxoanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(21): 5021–5032.
- Shi C, Cao J, Bao J, et al. 2015. Source characterization of highly mature pyrobitumens using trace and rare earth element geochemistry: Sinian–Paleozoic paleo-oil reservoirs in South China [J]. *Organic Geochemistry*, 83–84: 77–93.
- Siebert C, Pett-Ridge J C, Opfergelt S, et al. 2015. Molybdenum isotope fractionation in soils: Influence of redox conditions, organic matter, and atmospheric inputs [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 162: 1–24.
- Vorlicek T P and Helz G R. 2002. Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21): 3679–3692.
- Zhan Z W, Zou Y R, Pan C, et al. 2017. Origin, charging, and mixing of crude oils in the Tahe oilfield, Tarim Basin, China [J]. *Organic Geochemistry*, 108: 18–29.