

现代地质
Geoscience
ISSN 1000-8527, CN 11-2035/P

《现代地质》网络首发论文

题目: 辽河西部凹陷原油单体烃硫同位素特征及其地球化学意义
作者: 邓硕, 李素梅, 刘佳
DOI: 10.19657/j.geoscience.1000-8527.2024.043
网络首发日期: 2024-04-17
引用格式: 邓硕, 李素梅, 刘佳. 辽河西部凹陷原油单体烃硫同位素特征及其地球化学意义[J/OL]. 现代地质. <https://doi.org/10.19657/j.geoscience.1000-8527.2024.043>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI:10.19657/j.geoscience.1000-8527.2024.043

辽河西部凹陷原油单体烃硫同位素特征及其地球化学意义

邓 硕^{1,2}, 李素梅^{1,2}, 刘 佳^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京) 油气资源与工程全国重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学(北京) 地球科学学院, 北京 102249)

摘 要: 原油中单体烃硫同位素的相关研究较为薄弱。本文采用气相色谱-电感耦合等离子体质谱技术(GC-MC-ICP MS)结合传统色谱质谱方法(GC-MS), 对辽河西部凹陷原油中单体烃硫同位素的分布特征和影响因素进行探讨。三种成因原油的单体烃硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有明显差异: 锦州油田淡水相成熟油 $\delta^{34}\text{S}$ 值(20.57‰)最高, 单体烃硫同位素随着甲基化程度增加呈现先升高后降低的趋势; 曙光—高升油田咸水相低熟油 $\delta^{34}\text{S}$ 值(19.23‰)略低于前者, 单体烃硫同位素呈现随甲基化程度增加而升高的趋势; 牛心坨油田的半咸水相低熟油 $\delta^{34}\text{S}$ 值(14.47‰)最低。观察到 $\delta^{34}\text{S}$ 值随着成熟度增加有变重的趋势, 同时 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}-4\text{-mDBT}}$ 与成熟度参数 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ 具有良好的负相关性, 表明成熟度的控制作用, 可能是影响 $\delta^{34}\text{S}$ 值的最主要因素。成熟度相近原油的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷具有良好的正相关性, 而与 $\text{C}_{19}/\text{C}_{23}$ 三环萜烷呈反比, 表明还原性咸水环境有利于有机质的硫化作用, 导致 $\delta^{34}\text{S}$ 偏重。轻度生物降解作用对 $\delta^{34}\text{S}$ 值影响较小, 没有引起明显的同位素分馏现象。单体烃硫同位素在判别原油成熟度、沉积环境等方面显示出潜在的应用价值。

关键词: 辽河西部凹陷; 单体烃硫同位素; 成熟度; 沉积环境; 生物降解

Distribution Characteristics and Geochemical Significances of the Individual Hydrocarbon Sulfur Isotopes of Crude Oils in the Liaohe Western Depression

DENG Shuo^{1,2}, LI Sumei^{1,2}, LIU Jia^{1,2}

(1. National Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: There are few researches on the study of compound specific sulfur isotopes in crude oil. The crude oils from the Liaohe Western Depression were analyzed using gas chromatography with multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (GC-MC-ICP MS), in conjunction with gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) technology. The $\delta^{34}\text{S}$ values of individual hydrocarbon in three genetically different crude oils show significant differences. The $\delta^{34}\text{S}$ value of freshwater mature oil from the Jinzhou oilfield (20.57‰) is the highest, and the individual hydrocarbon sulfur isotopes exhibit an initial increase followed by a decrease with increasing methylation degree. The $\delta^{34}\text{S}$ value of low mature oil from the Shuguang-Gaosheng oilfield in a saline environment (19.23‰) is slightly lower than the former, and the monomeric hydrocarbon sulfur isotopes increase with the degree of methylation. The $\delta^{34}\text{S}$ value of low mature oil from the Niuxintuo oilfield in a semi-saline environment (14.47‰) is the lowest. An increasing trend in $\delta^{34}\text{S}$ values with maturity is observed, and there is a good negative correlation between $\Delta\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}-4\text{-mDBT}}$ and the maturity parameter $\text{C}_{29}\text{sterane } \alpha\alpha\alpha 20\text{S}/(\text{S}+\text{R})$, indicating the controlling role of maturity, which may be the primary factor affecting $\delta^{34}\text{S}$ values. The $\delta^{34}\text{S}$ values of crude oils with similar maturities show a good positive correlation with gamacerane/ C_{30} hopane and an inverse correlation with $\text{C}_{19}/\text{C}_{23}$ tricyclic terpane, indicating that a reducing saline environment promotes the sulfurization of organic matter, resulting in heavier $\delta^{34}\text{S}$ values. The mild biodegradation has a small impact on $\delta^{34}\text{S}$ values and does not cause obvious isotopic fractionation. Individual hydrocarbon sulfur isotopes have important applications in determining oil maturity and depositional environment.

Keywords: Liaohe Western Depression; individual hydrocarbon sulfur isotopes; thermal maturity; depositional environment; biodegradation

基金项目: 国家自然科学基金项目(42073064, 41473047)。

作者简介: 邓硕, 男, 博士研究生, 1990 年出生, 主要从事油气地质地球化学研究工作。Email: ds901007@163.com。

通信作者: 李素梅, 女, 研究员, 1968 年出生, 主要从事油气地质地球化学研究工作。Email: smli@cup.edu.cn。

0 引言

渤海湾盆地辽河西部凹陷富含丰富的油气资源,具有广泛分布、高丰度的特征^[1]。其中稠油约占总储量的 68%^[2],生物降解作用是其主要成因^[3]。不同油区原油的地球化学特征差异明显,从北至南,油气资源丰度逐渐升高,原油成熟度逐渐增加,生烃母质沉积环境由咸水还原环境逐渐变为淡水氧化环境^[3-6]。目前应用常规地球化学方法对辽河西部凹陷稠油的研究较多^[3,4,7-10],但缺乏对不同油区稠油的精细研究和差异分析。近十年来,单体烃硫同位素的研究已经取得了一定的应用成果,例如油气源对比^[11,12]、原油类型划分^[13]、原油成熟度评价^[14,15]、原油生物降解的识别与评价^[16]以及硫酸盐热化学还原反应的识别^[17,18]。国内外仅有少量关于海相稠油中有机硫同位素的研究^[16],针对陆相稠油有机硫同位素的研究尚属空白。本文采用气相色谱-电感耦合等离子体质谱(GC-MC-ICP MS)技术结合常规色谱质谱(GC-MS)技术,探讨辽河西部凹陷稠油中单体烃硫同位素的分布特征,揭示控制稠油中有机硫同位素的主要因素及其地球化学意义,为有机硫同位素的应用提出进一步的证据。

1 区域地质概况

辽河西部凹陷位于渤海湾盆地东北部,面积约 2560 km²,是一个呈北东向展布的东断西超、东陡西缓的中—新生代裂谷盆地,油气资源十分丰富^[19-21]。西部凹陷新生代构造演化主要经历了初始裂陷期(Es₄)、深度裂陷期(Es₃)、再裂陷期(Es₁₊₂)、衰减回返期(Ed)、拗陷期(Ng-Q)5 个构造演化阶段^[19,20]。研究区的沉积地层自下而上可划分为前新生界基底、古近系房身泡组、沙河街组、东营组,以及新近系馆陶组、明化镇组及第四系,其中沙河街组地层自下而上进一步细分为沙四段(Es₄)、沙三段(Es₃)、沙二段(Es₂)及沙一段(Es₁)^[22]。其中 Es₄ 和 Es₃ 是研究区的主力烃源岩^[1,23],Es₃ 烃源岩成熟度较高,而 Es₄ 烃源岩成熟度较低^[3,4]。受到断层活动强度的影响,西部凹陷的生油洼陷由北向南逐渐迁移,分别发育牛心坨—台安洼陷、盘山—陈家洼陷及清水洼陷,北部洼陷烃源岩的埋深及成熟度普遍低于南部^[4,22](图 1)。西部凹陷的稠油主要分布在锦州—欢喜岭、曙光、雷家—冷家堡、高升等油田(图 1),以第三系沙河街组及其上部层系为主,具有环绕生油凹陷分布、处于构造高部位、埋藏浅的特征^[24-26]。前人研究表明,锦州原油的主要来源是清水和鸳鸯沟洼陷的沙三段烃源岩,曙光—高升原油主要来自盘山—陈家洼陷的沙四段烃源岩,牛心坨原油来自台安—牛心坨洼陷沙四段烃源岩^[3,4]。

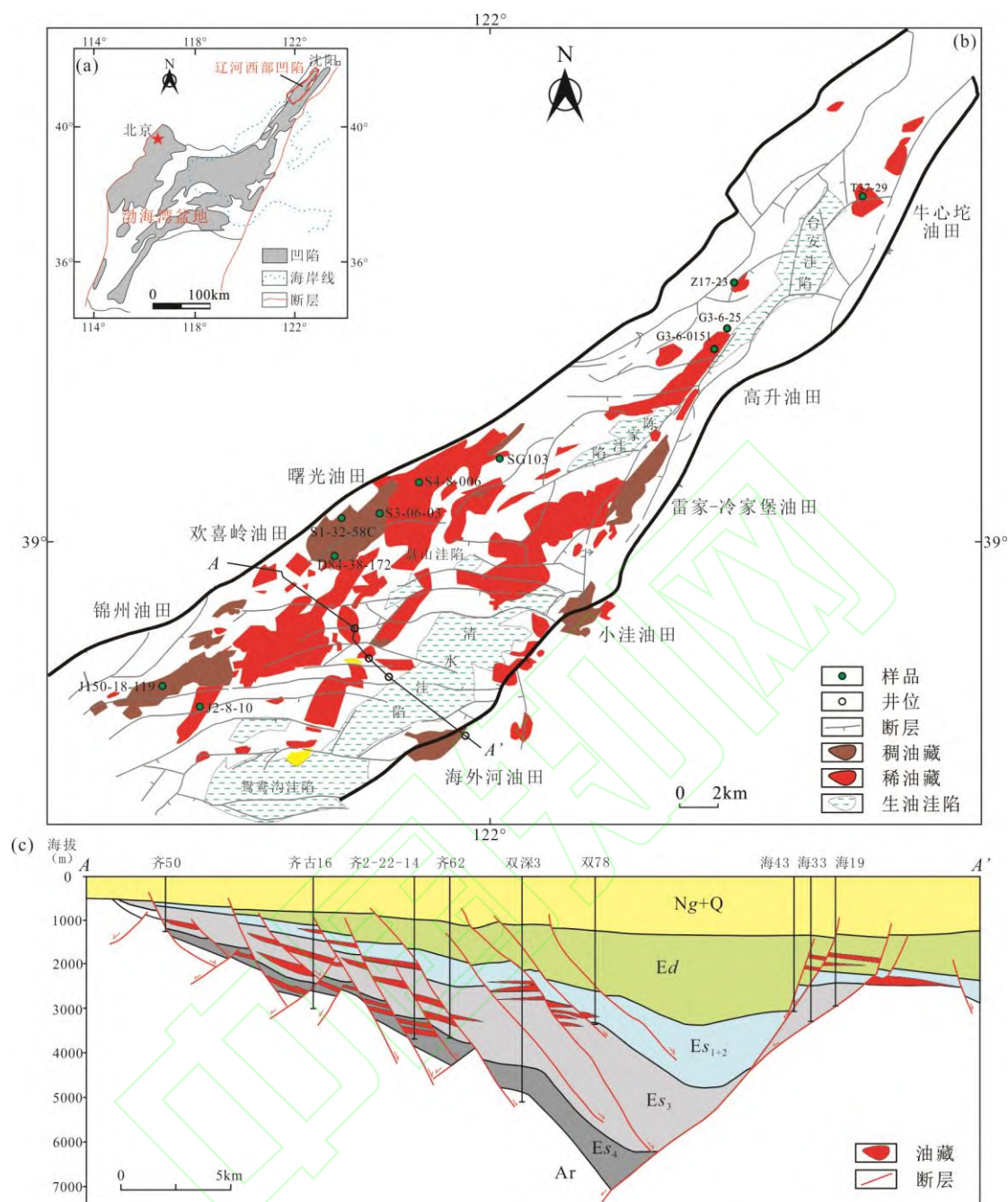


图1 辽河西部凹陷构造位置图(a)、构造特征示意图(b)和构造剖面图(c)

Fig.1 Structural location map of the Liaohai Western Depression (a), comprehensive map of structural characteristics (b) and structural section (c)

2 样品与实验

本文采集了辽河西部凹陷原油样品共计 11 个, 分别来自曙光—高升、牛心坨和锦州油田。对全部样品进行饱和烃、芳香烃 GC-MS 及单体烃硫同位素分析。

应用柱层析法对原油进行族组分离。采用 Agilent 6890 气相色谱仪搭配 Agilent 5975i 质谱选择性检测器对饱和烃和芳香烃进行色谱-质谱分析。色谱柱为 HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)和 HP-5MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气为纯度 99.999%的氦气, 流速为 1 mL/min。饱和烃色谱-质谱分析的初始温度为 50 °C, 保持时间为 2 min, 以 2 °C/min 的升温速率升至 100 °C, 再以 3 °C/min 的速度升至 310 °C, 保持时间为 30 min。芳香烃色谱-质谱分析的初始温度为 80 °C, 保持 1 min 后, 以 4 °C/min 的升温速率升至 320 °C, 并保持最终

温度 10 min。质谱仪的离子化方式为电子轰击(EI), 70 ev, 进行全谱扫描和选择性离子监测。

芳香烃中的单体烃硫同位素通过 Agilent 6890 气相色谱与 ICP MS(Thermo Neptune Plus multicollector)联用进行分析^[12]。色谱配备了 DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.1 μm)以分离有机硫化合物, 载气为纯度 99.999%的氦气, 流速为 3 mL/min。色谱初始炉温 100 °C, 保持 0.5 min 后以 8 °C/min 的速率升至 300 °C, 保持 15 min。Vienna Canyon Diablo Troilite(VCDT)样品被用作 δ³⁴S 值的标准样品, 所有样品分析的开始和结束时, 均采用 SF₆ 气体作为标准脉冲, 以进行内部校准, 确保测定 δ³⁴S 值的准确性^[12, 27]。

3 结果与讨论

3.1 原油物性与族组成特征

本次分析原油包括正常油和稠油。曙光—高升原油的密度为 0.82~1.00 g/cm³, 黏度为 3.73~664977.30 mPa s, 密度和黏度有随深度变浅而增大的趋势; 牛心坨原油的密度和黏度分别为 0.88 g/cm³ 和 1178.00 mPa s; 锦州原油的密度为 0.80~0.81 g/cm³, 黏度为 2.47~6.10 mPa s。原油普遍具有较高的凝固点(6~39 °C, 平均值为 21 °C)和较高的含蜡量(1.28%~19.57%, 平均值为 11.48%)。原油饱和烃含量为 24.00%~72.70%, 芳烃为 14.10%~30.50%, 非烃+沥青质为 11.60%~56.40%, 变化特征与原油物性呈现一致的趋势。曙光—高升和牛心坨原油的饱和芳比(平均值为 2.02)明显低于锦州原油(平均值为 4.86)(表 1), 表明其成熟度存在明显差异。

表 1 原油物理性质与族组分组成
Table 1 Physical properties and group composition for the oils from the Liaohe Western Depression

井号	油田	层位	深度 (m)	密度 (g/cm ³)	黏度 (mPa s)	凝固 点 (°C)	含蜡 量 (%)	含硫 量 (%)	饱和 烃 (%)	芳烃 (%)	非烃+ 沥青质 (%)	饱/芳 比
SG103	曙光	潜山	1786.80	0.82	3.73	32.00	14.99	-	72.70	15.70	11.60	4.63
S4-8-006	曙光	Es ₄	1199.50	0.91	258.07	16.00	10.52	-	40.60	23.40	35.90	1.74
S3-06-03	曙光	Es ₄	1307.35	0.88	120.00	24.00	15.44	-	51.70	25.20	23.10	2.05
S1-32-58C	曙光	Es ₄	1093.05	0.93	1539.30	15.50	5.09	-	38.20	30.50	31.40	1.25
D84-38-172	曙光	Ng	654.00	1.00	664977.30	46.00	1.28	-	-	-	-	-
Z17-23	高升	Es ₄ 中	1753.00	0.89	414.20	31.00	11.45	0.48	35.90	20.70	43.50	1.73
G3-6-0151	高升	Es ₃ 下	1641.95	0.93	2585.00	9.00	-	0.51	24.00	19.60	56.40	1.22
G3-6-25	高升	Es ₃ 下	1788.00	0.94	3524.00	6.00	5.10	0.53	27.50	21.10	51.40	1.30
T37-29	牛心坨	Es ₄ 下	1909.55	0.88	1178.00	39.00	13.43	0.40	37.80	17.20	45.00	2.20
J2-8-10	锦州	Es ₃	2483.90	0.80	2.47	9.00	19.57	-	72.60	15.00	12.40	4.84
J150-18-119	锦州	Mz	-	0.81	6.10	25.00	17.89	-	68.70	14.10	17.20	4.87

3.2 烃类组成与分布特征

饱和烃总离子流图显示, 未降解的曙光—高升原油一般为双峰型, 表明菌藻类低等微生物和高等植物双重输入的特征; 牛心坨原油 T37-29 后峰更为明显, 表明高等植物输入较多; 锦州原油普遍为双峰分布, 表明水生生物和高等植物双重输入(图 2(a))^[28]。曙光—高升原油 C₂₇、C₂₈、C₂₉规则甾烷构型相对丰度呈反“L”形, 牛心坨和锦州原油呈不对称的“V”形, 表明三者的有机质类型存在显著差异, 牛心坨原油相对较高的 C₂₉甾烷可能指示浮游植物绿藻的输入(图 2(b))^[29-31]。部分原油样品(S4-8-006、S3-06-03、S1-32-58、G3-6-0151、G3-6-25)的正构烷烃和类异戊二烯烃受损(图 2(a)), 但未检测到 25-降藿烷, 表明其遭受轻微程度的生物降解作用^[28]。D84-38-172 样品中存在观察到了大量的 25-降藿烷(图 3), 表明其经历了强烈的生物降解作用。由于在强烈降解阶段, 正构烷烃和类异戊二烯烃类早已被完全降

解消失^[28], 但 D84-38-172 样品中仍观察到二者, 说明该样品可能为混源油。

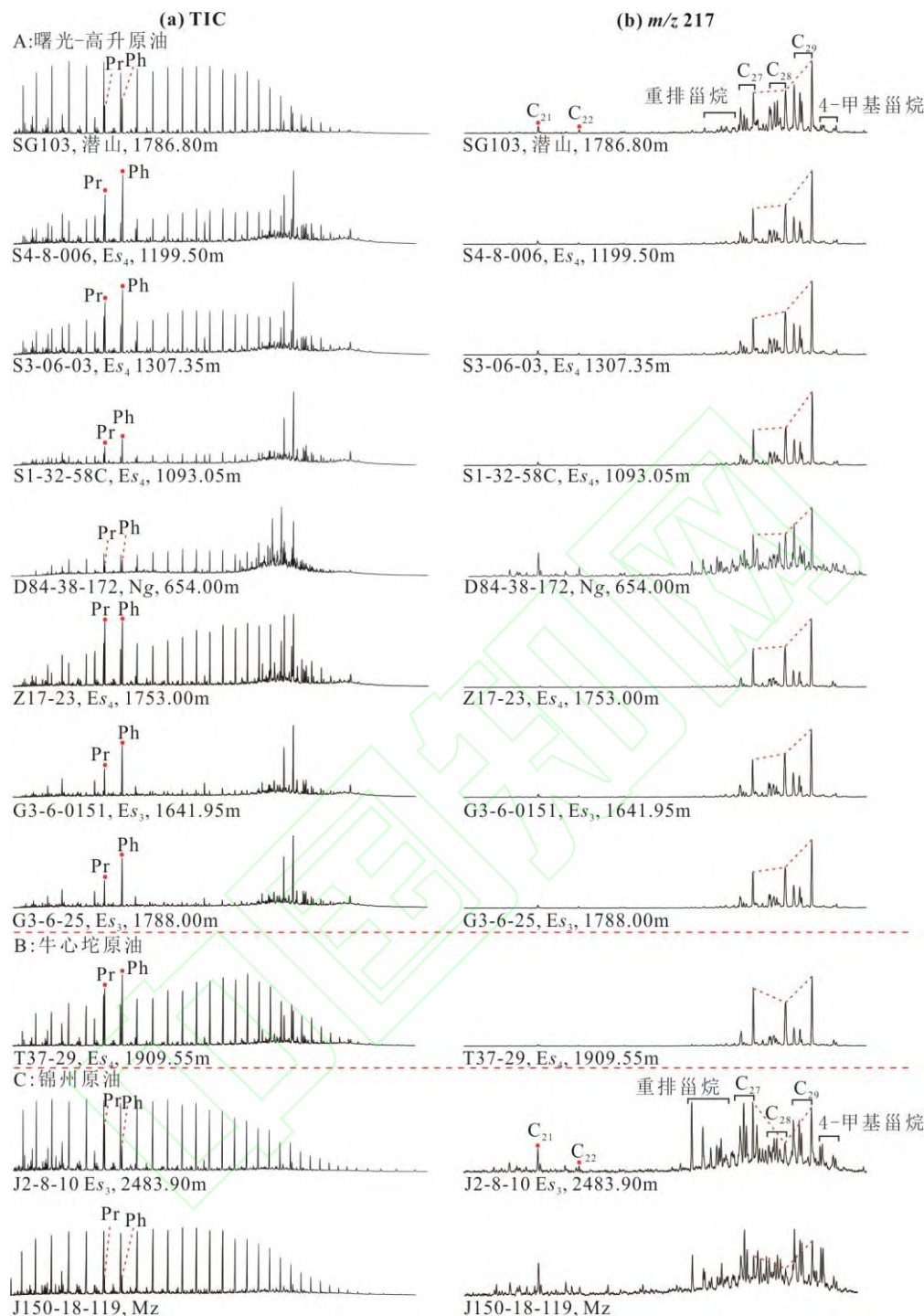


图2 原油饱和烃总离子流图 (a)、 m/z 217 质量色谱图 (b)

Fig.2 Total ion chromatogram (TIC) from the GC-MS of the saturated hydrocarbon fractions and mass chromatograms of m/z 217

曙光—高升、牛心坨和锦州原油 Pr/Ph 值分别为 0.50~0.68(平均值为 0.53)、0.78 和 1.00~1.14(平均值为 1.21), 指示三者分别为强还原、还原性和弱氧化-弱还原性沉积环境^[20]。 $Pr/nC_{17}-Ph/nC_{18}$ 判别图表明(图 4(a)), 曙光—高升和牛心坨原油均来自还原条件下沉积的II型干酪根, 锦州原油II~III型干酪根混合成因。在 $Pr/Ph-DBT/P$ 判别图中(图 4(b)), 曙光—高升和牛心坨原油均来自于盐湖相泥页岩, 锦州原油来自于淡水湖相泥岩^[32]。曙光—高升原油伽马蜡烷指数为 0.24~0.41(平均值为 0.32), 伽马蜡烷含量相对较高, 指示咸化和/或水体分层

的原始沉积环境；牛心坨原油的伽马蜡烷指数为 0.18，指示水体咸度相对较低和/或水体分层现象不太显著，为半咸水沉积环境^[28, 33]；锦州原油的伽马蜡烷指数为 0.04~0.12(平均值 0.08)，表明沉积环境为淡水水体^[28, 33]。 C_{35}/C_{34} 藿烷比值与上述结果一致(图 4(c)、表 2)^[28]。较高的 C_{19}/C_{23} 三环萜烷和 C_{29}/C_{30} 藿烷比值通常指示陆源有机质的输入^[28, 34]，牛心坨和锦州原油明显具有更多的陆源物质输入(图 4(d))。整体来看，曙光—高升原油为典型的咸水湖相原油，牛心坨原油为典型的半咸水湖相原油，而锦州原油为淡水湖相原油，与前人研究一致^[3, 4]。

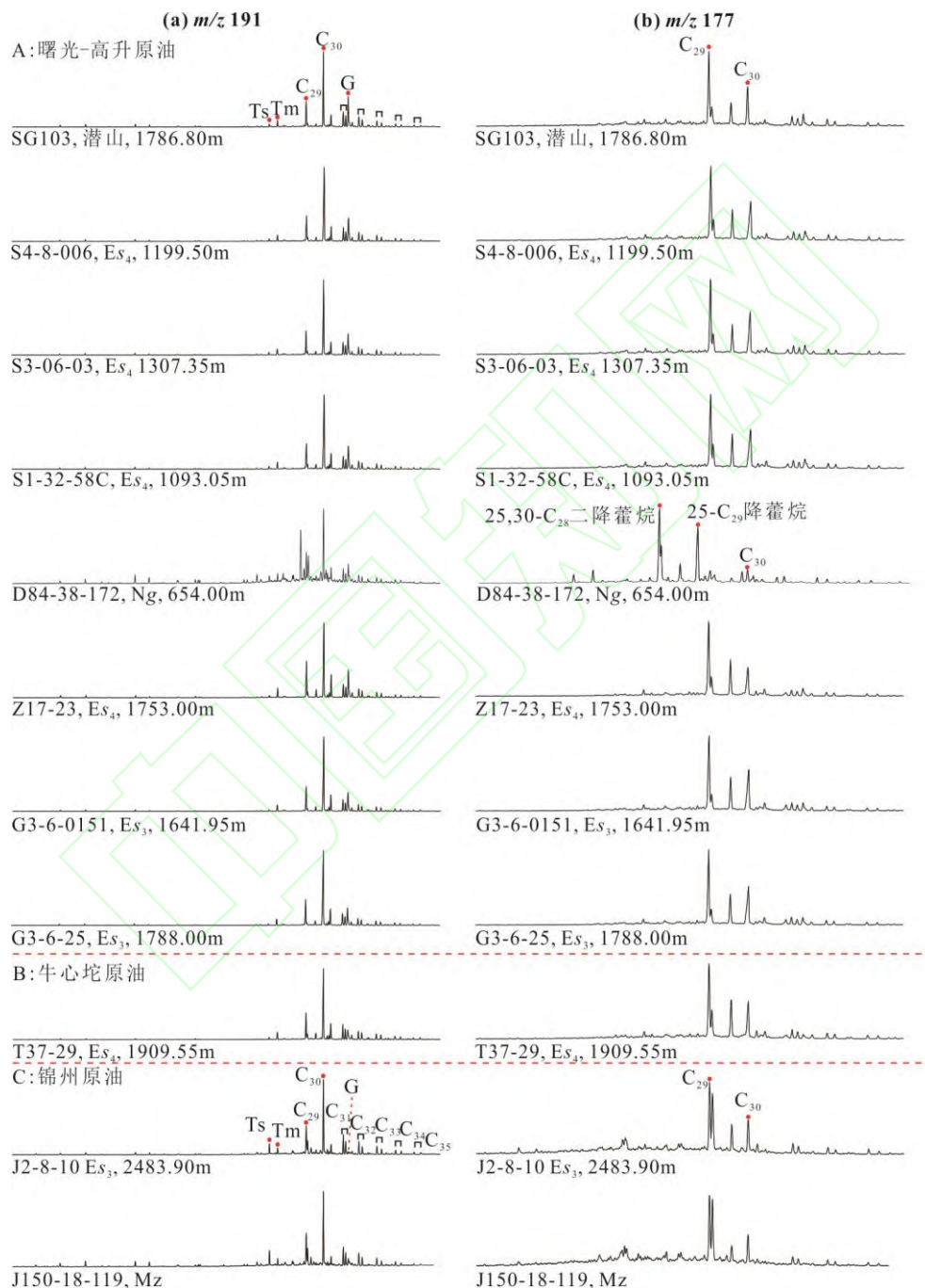


图 3 原油饱和烃 m/z 191 (a)、 m/z 177 质量色谱图 (b)

Fig.3 Mass chromatograms of m/z 191 (a) and m/z 177 (b) of saturated hydrocarbon fractions of the Liaohe Western Depression oils

曙光—高升、牛心坨和锦州原油的 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$ 值分别为 0.22~0.39(平均值为 0.32)、0.23 和 0.49~0.52(平均值为 0.50)； C_{29} 甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha)$ 值分别为

0.22~0.43(平均值 0.30)、0.21 和 0.40~0.53(平均值为 0.47)(表 2), 表明曙光—高升和牛心坨原油属于典型的低熟油, 锦州原油为成熟油(图 4(e))^[35]。其他传统的成熟度相关指标如 Ts/(Ts+Tm)和 C₂₉Ts/C₃₀藿烷也指示同样的结果(图 4(f))。

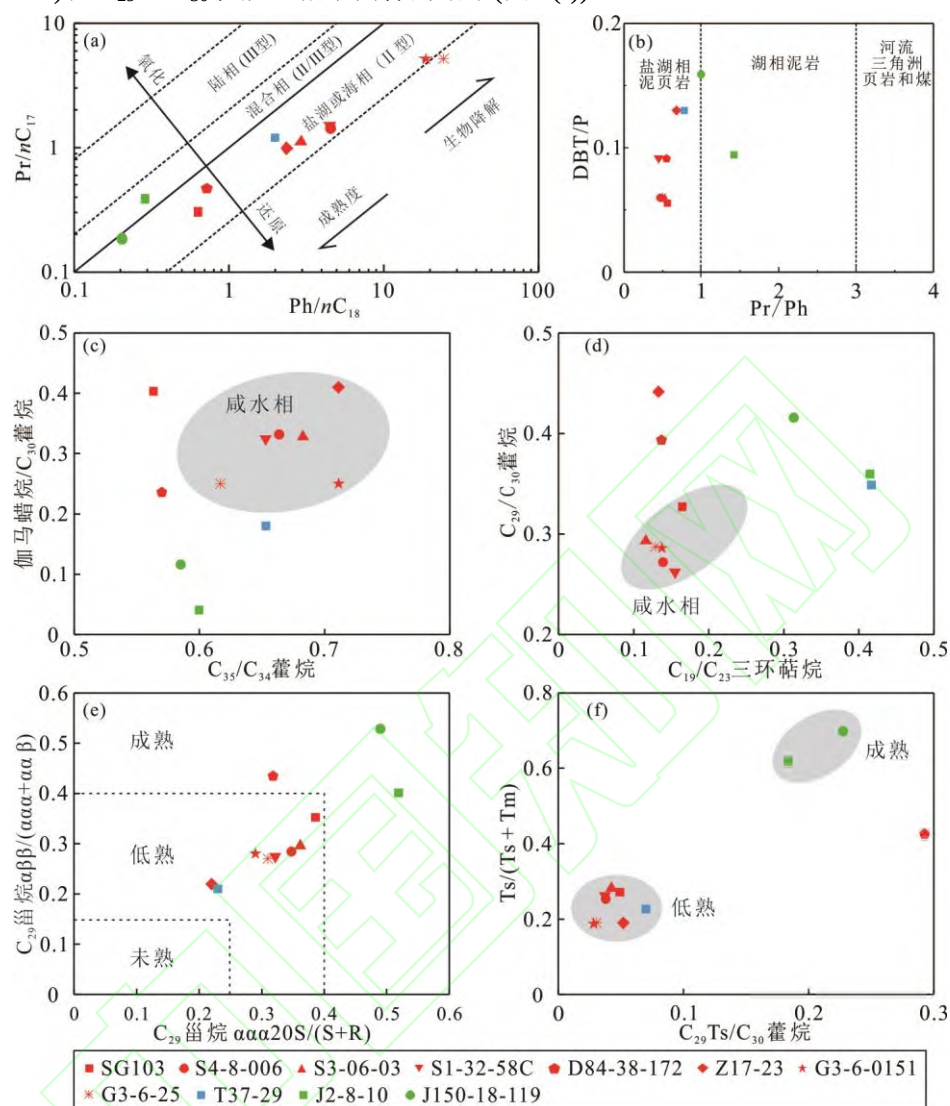


图 4 辽河西部凹陷原油生物标志物参数关系图 (底图(a)依据 Connan 等^[36], 底图(b)依据 Hughes 等^[32])
Fig.4 Cross plots of biomarker parameters of oils from the Liaohe Western Depression oils (Base figure (a) is based on Connan et al.^[36], and base figure (b) is based on Hughes et al.^[32])

表 2 原油常规地球化学参数

Table 2 Basic geochemical parameters of the oils from the Liaohe Western Depression

井号	油田	Pr/ Ph	Pr/ nC ₁₇	Ph/ nC ₁₈	G/ C ₃₀ H	C ₃₅ / C ₃₄ H	C ₁₉ / C ₂₃ TT	C ₂₉ / C ₃₀ H	S/R	$\alpha\beta$	C ₂₉ Ts/ C ₃₀ H	Ts/ (Ts+Tm)	DBT/ P
SG103	曙光	0.56	0.31	0.63	0.40	0.56	0.16	0.33	0.39	0.35	0.05	0.27	0.06
S4-8-006	曙光	0.47	1.46	4.48	0.33	0.66	0.14	0.27	0.35	0.28	0.04	0.25	0.06
S3-06-03	曙光	0.53	1.12	2.92	0.33	0.68	0.12	0.29	0.36	0.30	0.04	0.28	0.06
S1-32-58C	曙光	0.45	1.53	4.52	0.32	0.65	0.16	0.26	0.32	0.27	0.04	0.26	0.09
D84-38-172	曙光	0.55	0.47	0.72	0.24	0.34	0.14	0.39	0.32	0.43	0.39	0.42	0.09
Z17-23	高升	0.68	1.00	2.35	0.41	0.71	0.13	0.44	0.22	0.22	0.05	0.19	0.13
G3-6-0151	高升	0.50	5.22	18.77	0.25	0.71	0.14	0.29	0.29	0.28	0.03	0.19	0.06
G3-6-25	高升	0.50	5.22	24.29	0.25	0.62	0.13	0.29	0.31	0.27	0.03	0.19	0.06
T37-29	牛心坨	0.78	1.22	1.98	0.18	0.65	0.42	0.35	0.23	0.21	0.07	0.23	0.13

J2-8-10	锦州	1.42	0.39	0.28	0.04	0.60	0.41	0.36	0.52	0.40	0.18	0.62	0.09
J150-18-119	锦州	1.00	0.19	0.20	0.12	0.58	0.31	0.42	0.49	0.53	0.23	0.70	0.16

注: G/C₃₀H, 伽马蜡烷/C₃₀ 藿烷; C₃₅/C₃₄H, C₃₅/C₃₄ 藿烷; C₁₉/C₂₃TT, C₁₉/C₂₃ 三环萜烷; C₂₉/C₃₀H, C₂₉/C₃₀ 藿烷; S/R, C₂₉ 甾烷 20S/(S+R); αββ, C₂₉ 甾烷 αββ/(ααα+αββ); C₂₉Ts/C₃₀H, C₂₉Ts/C₃₀ 藿烷; DBT/P, 二苯并噻吩/菲。

3.3 原油单体烃有机硫同位素的分布特征

利用 GC-MC-ICP MS 对辽河 11 个原油样品的单体烃硫同位素进行了分析, 检测到 C₀~C₃-二苯并噻吩(C₀~C₃-DBT)共 10 个异构体, 分别是二苯并噻吩(DBT)、四个甲基-二苯并噻吩(4-mDBT、3&2-mDBT、1-mDBT)、四个二甲基-二苯并噻吩(dmDBTi、dmDBTii、dmDBTiii、dmDBTiv)和一个三甲基-二苯并噻吩(tmDBTi)(图 5)。

三种不同成因类型原油的单体烃硫同位素存在明显的分布差异。曙光—高升原油中(不含强烈降解样品 D84-38-172)单体烃硫同位素的 δ³⁴S 值介于其他两种原油之间(平均值为 19.23‰), 其中 DBT 的 δ³⁴S 值为 17.70‰; C₁-DBT 的 δ³⁴S 值为 15.35‰~22.95‰(平均值为 19.54‰); C₂-DBT 的 δ³⁴S 值为 16.68‰~22.17‰(平均值为 19.31‰); C₃-DBT 的 δ³⁴S 值为 18.57‰~21.70‰(平均值为 20.15‰)。单体烃硫同位素呈现随甲基化程度增加而升高的趋势(图 5(a))。强烈降解的曙光—高升原油不同有机硫化物(包括不同异构体)的同位素之间存在明显差异, 这与不同有机硫化物抗生物降解能力不同有关^[37]。锦州原油的有机硫化物 δ³⁴S 值较重(平均值为 20.57‰)。DBT 的 δ³⁴S 值分布范围较大(13.98‰~21.51‰, 平均值为 17.75‰); C₁-DBT 的 δ³⁴S 值为 20.12‰~22.23‰(平均值为 21.02‰); C₂-DBT 的 δ³⁴S 值为 19.82‰~23.00‰(平均值为 21.27‰); C₃-DBT 的 δ³⁴S 值为 17.68‰~20.87‰(平均值为 19.25‰), 单体烃硫同位素值随着甲基数量增加而先增大后降低的趋势(17.75‰→21.02‰→21.27‰→19.25‰)。牛心坨原油有机硫化物的 δ³⁴S 值相对较低(平均值为 14.47‰), δ³⁴S_{DBT}、δ³⁴S_{mDBT}、δ³⁴S_{dmDBT}、δ³⁴S_{tmDBT} 的平均值分别为 13.30‰、16.34‰、13.15‰和 15.30‰, 随着甲基化程度增加, 单体烃硫同位素呈现先升高后降低的趋势(图 5(b))。

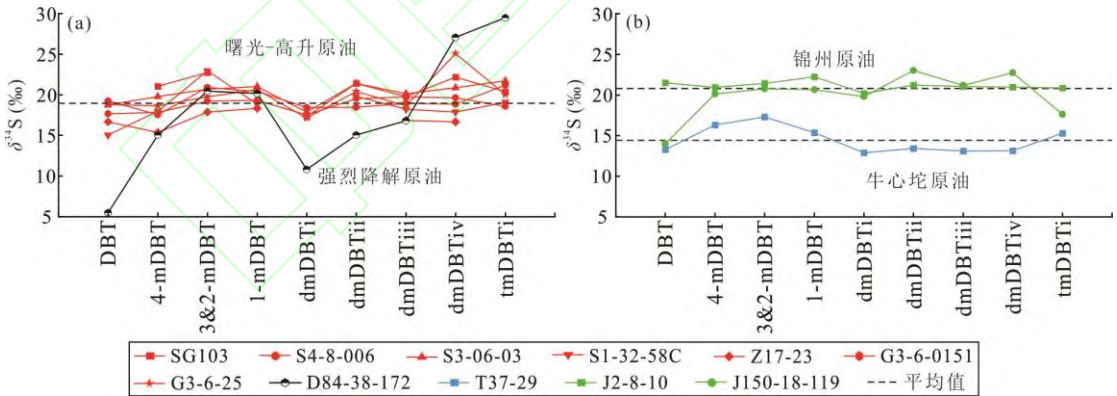


图5 原油单体烃硫同位素分布图

不同成因原油的 δ³⁴S 值呈现出明显的差异。锦州油田的淡水相成熟原油 δ³⁴S 值最高, 曙光高升油田的咸水相低熟原油 δ³⁴S 值略低于前者, 牛心坨油田的半咸水相低熟原油 δ³⁴S 值最低。δ³⁴S_{dmDBTiii} 与 δ³⁴S_{4-mDBT} 和 δ³⁴S_{1-mDBT} 的关系图能够将三种原油有效的区分出来(图 6)。三种原油单体烃硫同位素的差异分布可能与成熟度与沉积环境有关, 将在下文详述。

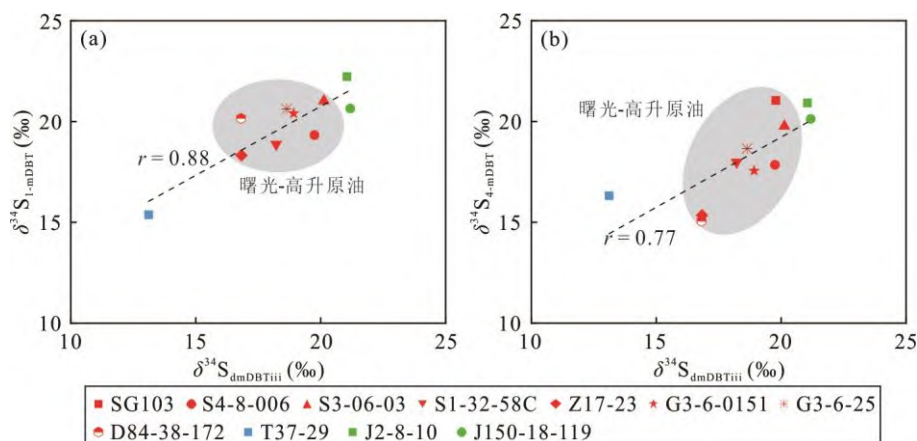


图6 原油单体烃硫同位素关系图

Fig.6 Genetic relationship between isomers of sulfur compounds

3.4 影响原油单体烃硫同位素的主要因素及地球化学意义

3.4.1 成熟度

原油中有机硫化化合物的硫同位素值与其热稳定性密切相关,热稳定性越差的有机硫化化合物硫同位素值越高: $\delta^{34}\text{S}_{\text{二硫化物}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{苯并噻吩类}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{二苯并噻吩类}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{硫代金刚烷}}$ [12, 14, 38]。将原油的 $\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{4\text{-mDBT}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{dmDBTiii}}$ 与成熟度参数 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ 进行相关性分析。 $\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{dmDBTiii}}$ 随着成熟度升高而增加,具有良好的正相关关系(图 7(a)、(b)),而 $\delta^{34}\text{S}_{\text{tmDBTi}}$ 与成熟度的相关性较差(图 7(c))。这可能与热稳定性差异以及随着成熟度增高,长链烷基化合物会逐渐发生去烷基化作用,生成短链的同系物有关,体现了同位素的分馏效应[39-43]。

原油的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}}$ 与 $\delta^{34}\text{S}_{4\text{-mDBT}}$ 同位素值之差($\Delta\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}-4\text{-mDBT}}$)也表现出与热成熟度参数的潜在关系(图 7(d)–(f))。为了避免其它控制因素如沉积环境和生物降解作用的影响,仅选取未遭受强烈生物降解的同类型原油进行相关性判别。曙光—高升原油(不含 D84-38-172)有机硫化化合物的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 与 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ 呈较强的正相关($r = 0.85$)(图 7(d)),表明随着成熟度增加,原油的单体烃硫同位素有变重的趋势[14, 38, 44]。

一般情况下,原油中非烃+沥青质含量随着成熟度增加而减少。曙光—高升原油的 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}-4\text{-mDBT}}$ 与 C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ 呈较强的负相关($r = -0.82$),与“非烃+沥青质”含量呈较强的正相关($r = 0.77$)(图 7(e)、(f)),表明 $\Delta\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}-4\text{-mDBT}}$ 受到明显的热成熟度控制作用,随着成熟度的增大而降低[13, 14]。这归因于 1-mDBT 的热稳定性低于 4-mDBT[45, 46],富含 ^{34}S 的硫化物更容易与热稳定性较差的 1-mDBT 发生交换,导致 $\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}}$ 值偏重[14]。随着成熟度增加,有机硫化化合物的同位素值出现均质化现象[14, 38]。锦州、牛心坨原油以及强烈降解原油(D84-38-172)相对偏离了曙光—高升原油的热成熟度趋势线(图 7(e)、(f)),表明其它控制因素(如沉积环境的差异、生物降解作用)对原油的单体烃硫同位素造成了一定的影响[13, 47]。

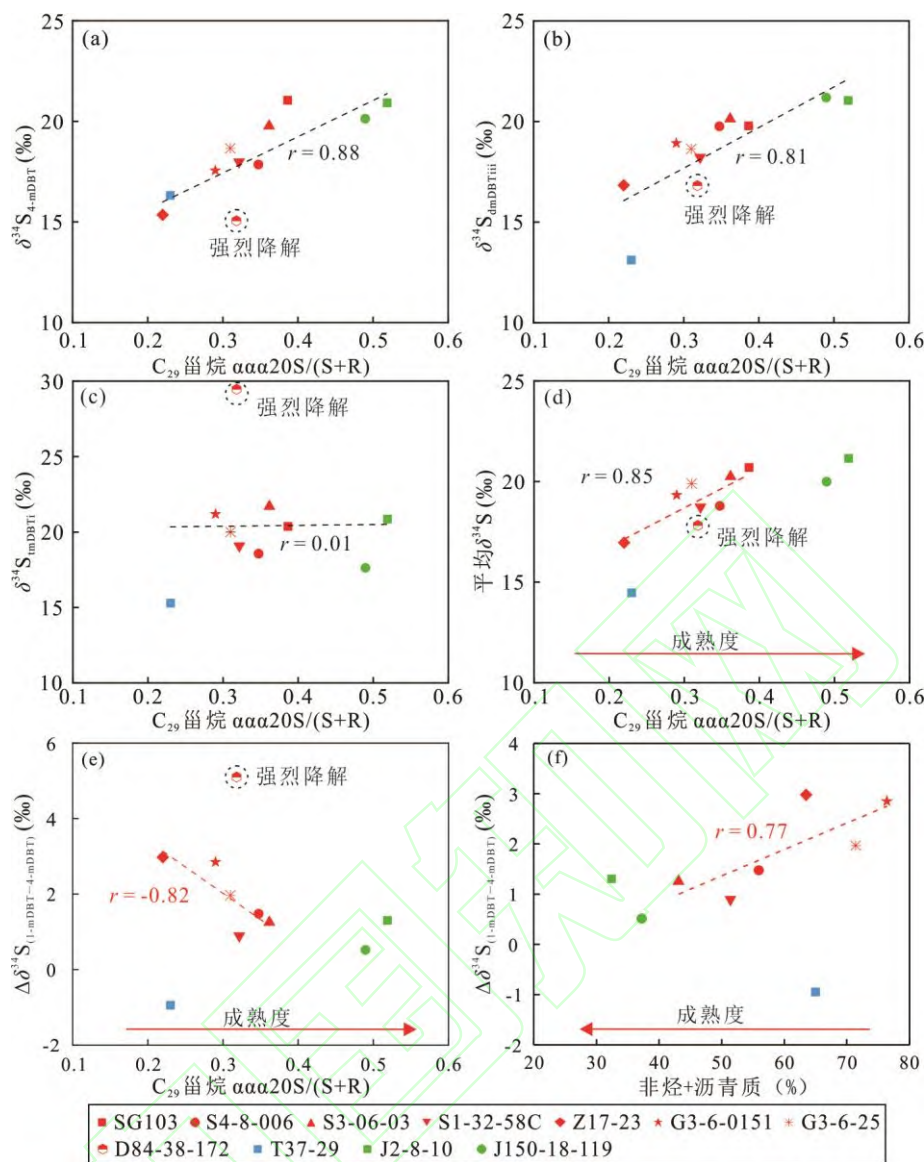


图7 有机硫同位素与成熟度生物标志物参数关系图

Fig.7 Cross plots of sulfur isotope and biomarker maturity parameters

3.4.2 沉积环境

原油的有机硫同位素明显受到沉积环境的控制^[13, 44, 48]。成熟度相近的曙光—高升和牛心坨原油的平均 $\delta^{34}\text{S}$ 值与常规水体盐度参数伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷呈良好的正相关关系($r = 0.74$)，与指示陆源输入的参数 $\text{C}_{19}/\text{C}_{23}$ 三环萜烷呈反比($r = -0.93$)^[28](图 8(a)、(b))。表明原油单体烃硫同位素值受到沉积环境的强烈影响，咸水古环境有利于形成较重硫同位素的原油^[13, 44]。与前人提出咸化湖相原油的 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍大于淡水湖相原油的结论一致^[49-51]。水体中的硫酸盐含量通常会随着盐度的升高而增加。在高盐度条件下，一些硫酸盐矿物会析出并沉淀，由于硫同位素的分馏效应，导致析出矿物中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏轻，相对的，水体中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值偏重^[52, 53]。在早期成岩过程中，还原硫通过还原反应进入细菌和藻类等有机物，导致母源有机质的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较重^[52, 53]。因此水体盐度升高导致有机硫同位素值偏重。

由于有机硫同位素受到热成熟度的显著影响(图 7)^[14, 44]，成熟度较高的锦州原油远远偏离了低熟油的分布趋势(图 8)，表明成熟度可能对原油的 $\delta^{34}\text{S}$ 值影响更大。这也解释了淡水

成因锦州成熟油的 $\delta^{34}\text{S}$ 值高于咸水成因的曙光—高升低熟油和半咸水成因的牛心坨低熟油(图 5)。

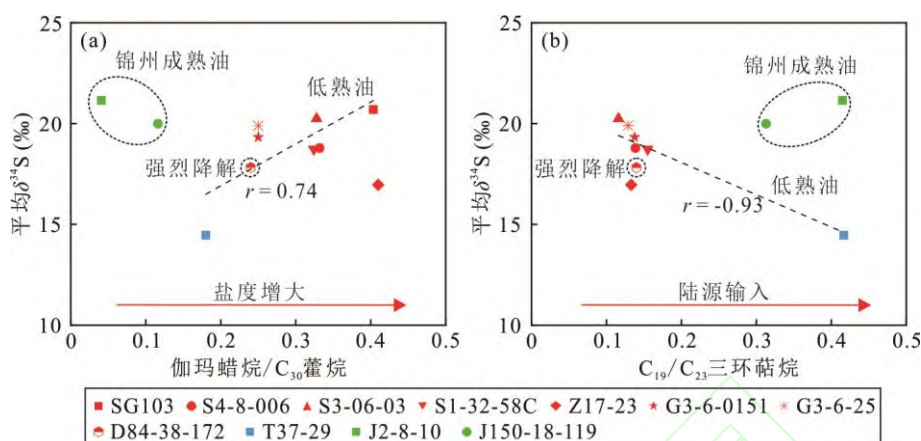


图 8 单体烃硫同位素与沉积环境生物标志物参数关系图

Fig.8 Cross plots of monomeric hydrocarbon sulfur isotopes and paleo-environment indicating biomarkers parameters

3.4.3 生物降解作用

生物降解作用同样可以造成原油有机硫同位素值发生变化^[16-18]。部分曙光—高升原油遭受了轻微程度的生物降解作用(图 2(a))，D84-38-172 样品遭受了强烈的生物降解作用(图 3)^[28]。不同有机硫化物(包括不同烷基-苯并噻吩和烷基-二苯并噻吩的异构体)的生物降解敏感性存在差异，分子量越大(芳环或甲基取代基越多)其抗生物降解能力越强^[37]。有机硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值同样对生物降解具有敏感性，微生物降解含硫有机质可能导致 ^{34}S 富集^[16]，与微生物降解烃类过程中发生的 ^{13}C 富集类似，这是由于微生物优先降解较轻同位素^[54-56]。

前人对轻度生物降解的原油研究发现 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ -苯并噻吩之间的 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异很小^[15]。在强烈生物降解阶段，降解程度越高的原油中烷基苯并噻吩的 ^{34}S 明显富集，而烷基二苯并噻吩没有显示出 ^{34}S 富集，这可能与烷基二苯并噻吩的分子量较高导致同位素稳定性增加有关^[16]。本次研究中降解程度较弱的原油样品(S4-8-006、S3-06-03、S1-32-58、G3-6-0151、G3-6-25)未发生明显的硫同位素分馏现象(图 5)，与前人的研究观点一致^[15, 16]。强烈降解的 D84-38-172 原油中， $\delta^{34}\text{S}_{\text{DBT}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{dmDBT}}$ 出现明显的负偏移，而 $\delta^{34}\text{S}_{\text{tmDBTi}}$ 出现明显的正偏移(图 5)。但由于 D84-38-172 样品很可能为混源油，观察到的上述差异分布趋势应慎重考虑，生物降解作用对原油中有机硫同位素的影响还需要更进一步研究。

4 结论

(1)辽河西部凹陷三种成因原油的单体烃硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有明显的差异。锦州油田淡水相成熟油 $\delta^{34}\text{S}$ 值最高，曙光—高升油田咸水相低熟油 $\delta^{34}\text{S}$ 值略低于前者，牛心坨油田的半咸水相低熟油 $\delta^{34}\text{S}$ 值最低。

(2)辽河西部凹陷原油的单体烃硫同位素受到成熟度和沉积环境的影响。随着成熟度增加，原油单体烃硫同位素有变重的趋势， $\Delta\delta^{34}\text{S}_{1\text{-mDBT}-4\text{-mDBT}}$ 与成熟度具有良好的负相关性；成熟度相近的原油平均 $\delta^{34}\text{S}$ 值与伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷具有良好的正相关性，并与 $\text{C}_{19}/\text{C}_{23}$ 三环萜烷呈反比，表明咸水环境有助于有机质的硫化作用。

(3)轻度生物降解作用对原油中单体烃硫同位素影响较小，未造成明显的硫同位素分馏现象。

(4)单体烃硫同位素在判别原油成熟度和沉积环境方面具有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 胡英杰, 王延山, 黄双泉, 等. 辽河坳陷石油地质条件、资源潜力及勘探方向[J]. 海相油气地质, 2019, 24(2): 43-54.
- [2] 蔡国刚, 鞠俊成. 辽河西部凹陷稠油成藏机制及深化勘探方法探讨[J]. 特种油气藏, 2010, 17(4): 35-8+121-2.
- [3] 李素梅, 庞雄奇, 高先志, 等. 辽河西部凹陷稠油成因机制[J]. 中国科学(D 辑:地球科学), 2008, (增刊 1): 138-49.
- [4] 惠沙沙, 庞雄奇, 柳广弟, 等. 辽河西部凹陷沙河街组烃源岩特征及油源精细对比[J]. 地球科学, 2023, 48(8): 3081-98.
- [5] 邓硕, 李素梅, 曹敬涛, 等. 辽河西部凹陷低熟油的高分辨质谱特征及其成因机制[J]. 现代地质: 1-18.
- [6] 毛俊莉, 张金川, 丁江辉, 等. 辽河坳陷清水洼陷沙三段页岩气富集条件[J]. 现代地质, 2019, 33(6): 1252-62.
- [7] LI S M, PANG X Q, LIU K Y, et al. Formation mechanisms of heavy oils in the Liaohe Western Depression, Bohai Gulf Basin [J]. Science in China Series D-Earth Sciences, 2008, 51(2): 156-69.
- [8] HUANG H, BOWLER B F J, OLDENBURG T B P, et al. The effect of biodegradation on polycyclic aromatic hydrocarbons in reservoir oils from the Liaohe basin, NE China [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(11): 1619-34.
- [9] HUANG H, BOWLER B F J, ZHANG Z, et al. Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohe basin, NE China [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(7): 951-69.
- [10] SONGNIAN L, WEI H, HAIPING H. The geochemical characteristics of heavy oil and its recovery in Liaohe Basin, China [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1): 437-49.
- [11] CAI C, AMRANI A, WORDEN R H, et al. Sulfur isotopic compositions of individual organosulfur compounds and their genetic links in the Lower Paleozoic petroleum pools of the Tarim Basin, NW China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 182: 88-108.
- [12] GREENWOOD P F, MOHAMMED L, GRICE K, et al. The application of compound-specific sulfur isotopes to the oil-source rock correlation of Kurdistan petroleum [J]. Organic Geochemistry, 2018, 117: 22-30.
- [13] KE C W, LI S M, ZHANG H G, et al. Compound specific sulfur isotopes of saline lacustrine oils from the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, NE China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2020, 195: 104361.
- [14] ELLIS G S, SAID-AHMAD W, LILLIS P G, et al. Effects of thermal maturation and thermochemical sulfate reduction on compound-specific sulfur isotopic compositions of organosulfur compounds in Phosphoria oils from the Bighorn Basin, USA [J]. Organic Geochemistry, 2017, 103: 63-78.
- [15] ROSENBERG Y O, MESHOULAM A, SAID-AHMAD W, et al. Study of thermal maturation processes of sulfur-rich source rock using compound specific sulfur isotope analysis [J]. Organic Geochemistry, 2017, 112: 59-74.
- [16] HE N, GRICE K, GREENWOOD P F. The distribution and $\delta^{34}\text{S}$ values of organic sulfur compounds in biodegraded oils from Peace River (Alberta Basin, western Canada) [J]. Organic Geochemistry, 2019, 128: 16-25.
- [17] AMRANI A, DEEV A, SESSIONS A L, et al. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 84: 152-64.
- [18] GVIRTZMAN Z, SAID-AHMAD W, ELLIS G S, et al. Compound-specific sulfur isotope analysis of thiadiazines of oils from the Smackover Formation, USA [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 167: 144-61.
- [19] 漆家福, 邓荣敬, 周心怀, 等. 渤海海域新生代盆地中的郑庐断裂带构造[J]. 中国科学(D 辑:地球科学), 2008, (增刊 1): 19-29.
- [20] 漆家福, 李晓光, 于福生, 等. 辽河西部凹陷新生代构造变形及“郑庐断裂带”的表现[J]. 中国科学:地球科学, 2013, 43(8): 1324-37.
- [21] 单俊峰, 陈振岩, 张卓, 等. 辽河坳陷西部凹陷西斜坡古潜山的油气运移条件[J]. 现代地质, 2005, (2): 274-8.
- [22] 冷济高, 庞雄奇, 李晓光, 等. 辽河断陷西部凹陷油气成藏主控因素[J]. 古地理学报, 2008, (5): 473-80.
- [23] 王延山, 胡英杰, 黄双泉, 等. 渤海湾盆地辽河坳陷天然气地质条件、资源潜力及勘探方向[J]. 天然气地球科学, 2018, 29(10): 1422-32.
- [24] 史建南, 邹华耀, 郝芳. 辽河坳陷西部凹陷低熟油成藏机理[J]. 油气地质与采收率, 2007, (1): 36-9+105.
- [25] 周晓龙. 辽河西部凹陷雷家-高升地区原油物性特征及影响因素[J]. 石油地质与工程, 2017, 31(1): 22-5+131-2.
- [26] 朱芳冰. 辽河盆地西部凹陷源岩特征及低熟油分布规律研究[J]. 地球科学, 2002, (1): 25-9.
- [27] AMRANI A, SESSIONS A L, ADKINS J F. Compound-specific $\delta^{34}\text{S}$ analysis of volatile organics by coupled GC/multicollector-ICPMS [J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(21): 9027-34.
- [28] PETERS K E, PETERS K E, WALTERS C C, et al. The biomarker guide [M]. Cambridge university press, 2005.
- [29] GRANTHAM P J. The occurrence of unusual C27 and C29 sterane predominances in two types of Oman crude oil [J]. Organic Geochemistry, 1986, 9(1): 1-10.
- [30] VOLKMAN J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter [J]. Organic Geochemistry, 1986, 9(2): 83-99.
- [31] DERENNE S, LARGEAU C, BERKALOFF C, et al. Non-hydrolysable macromolecular constituents from outer walls of *Chlorella fusca* and *Nanochlorum eucaryotum* [J]. Phytochemistry, 1992, 31(6): 1923-9.
- [32] HUGHES W B, HOLBA A G, DZOU L I P. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(17): 3581-98.
- [33] SINNINGHE DAMSTÉ J S, KENIG F, KOOPMANS M P, et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(9): 1895-900.
- [34] AZEVEDO D A, AQUINO NETO F R, SIMONEIT B R T, et al. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite [J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(1): 9-16.
- [35] DIFAN H, JINCHAO L, DAJIANG Z. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance [J]. Organic Geochemistry, 1990, 16(1): 521-9.
- [36] CONNAN J, CASSOU A M. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1980, 44(1): 1-23.

-
- [37] FEDORAK P M, WESTLAKE D W S. Microbial degradation of organic sulfur compounds in Prudhoe Bay crude oil [J]. *Canadian Journal of Microbiology*, 1983, 29(3): 291-6.
- [38] AMRANI A. Organosulfur Compounds: Molecular and Isotopic Evolution from Biota to Oil and Gas [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2014, 42(1): 733-68.
- [39] 包建平, 王培荣, 朱翠山, 等. 有机硫化物组成特征与热稳定性研究——以约旦油页岩和页岩油为例[J]. *江汉石油学院学报*, 1990, (3): 1-8.
- [40] 包建平, 王铁冠, 陈发景. 烃源岩中烷基二苯并噻吩组成及其地球化学意义[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 1996, (1): 19-23.
- [41] 高文强, 夏燕青, 马素萍, 等. 烃源岩和油气中有机含硫化合物的生成、分布及应用 [J]. *天然气地球科学*, 2020, 31(11): 1615-27.
- [42] 李素梅, 张宝收, 张海祖, 等. 塔中原油超高二苯并噻吩硫特征及其控制因素[J]. *现代地质*, 2011, 25(6): 1108-20.
- [43] 肖飞, 包建平, 张文艳, 等. 烷基二苯并噻吩类化合物研究进展[J]. *广东石油化工学院学报*, 2012, 22(6): 16-9+22.
- [44] KE C, LI S, GREENWOOD P, et al. Maturity and depositional controls on compound-specific sulfur isotope values of saline lacustrine source rocks in the north Dongpu Depression, Bohai Bay Basin [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 212: 110286.
- [45] RADKE M. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 1988, 5(3): 224-36.
- [46] RADKE M, WILLSCH H. Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(23): 5223-44.
- [47] 柯昌炜, 李素梅, 张洪安, 等. 东濮凹陷盐湖相烃源岩有机硫同位素分布特征及其地球化学意义[J]. *现代地质*, 2021, 35(2): 301-14.
- [48] 蔡春芳. 有机硫同位素组成应用于油气来源和演化研究进展[J]. *天然气地球科学*, 2018, 29(2): 159-67.
- [49] AMRANI A, LEWAN M D, AIZENSHTAT Z. Stable sulfur isotope partitioning during simulated petroleum formation as determined by hydrous pyrolysis of Ghareb Limestone, Israel [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2005, 69(22): 5317-31.
- [50] XUE C, CHI G, LI Z, et al. Geology, geochemistry and genesis of the Cretaceous and Paleocene sandstone- and conglomerate-hosted Urogen Zn-Pb deposit, Xinjiang, China: A review [J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 63: 328-42.
- [51] ZHANG S, ZHU G, LIANG Y, et al. Geochemical characteristics of the Zhaolanzhuang sour gas accumulation and thermochemical sulfate reduction in the Jixian Sag of Bohai Bay Basin [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(12): 1717-30.
- [52] CANFIELD D E, HABICHT K S, THAMDRUP B. The Archean Sulfur Cycle and the Early History of Atmospheric Oxygen [J]. *Science*, 2000, 288(5466): 658-61.
- [53] FIKE D A, GROTZINGER J P, PRATT L M, et al. Oxidation of the Ediacaran Ocean [J]. *Nature*, 2006, 444(7120): 744-7.
- [54] SUN Y, CHEN Z, XU S, et al. Stable carbon and hydrogen isotopic fractionation of individual n-alkanes accompanying biodegradation: evidence from a group of progressively biodegraded oils [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(2): 225-38.
- [55] KINNAMAN F S, VALENTINE D L, TYLER S C. Carbon and hydrogen isotope fractionation associated with the aerobic microbial oxidation of methane, ethane, propane and butane [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(2): 271-83.
- [56] ASIF M, GRICE K, FAZEELAT T. Assessment of petroleum biodegradation using stable hydrogen isotopes of individual saturated hydrocarbon and polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in oils from the Upper Indus Basin, Pakistan [J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(3): 301-11.