

应用含氮化合物探讨 柴达木盆地乌南地区原油运移

张明峰¹, 妥进才¹, 郭力军², 陈 茹¹, 李中平¹, 刘 立³

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国石油青海油田分公司勘探开发研究院, 甘肃 敦煌 736202;

3. 甘肃省环境科学设计研究院, 甘肃 兰州 730000)

摘要:结合生物标志化合物特征, 利用原油中含氮化合物组成和相对丰度的变化, 讨论柴达木盆地西南缘乌南地区原油的运移方向。结果表明, 乌南原油的类型较为一致, 来自于同一油源, 成熟度变化较小, 原油中含氮化合物的分布和组成特征较好地指示了该区原油运移方向, 随着运移作用的加强, 含氮化合物绝对浓度降低, “屏蔽”型与“暴露”型或“半暴露”型化合物的比值增加。乌南地区油源在其西侧邻近的生油凹陷, 运移方向主要是自西向西北和自西向东南方向运移。

关键词:乌南油田; 生物标志化合物; 含氮化合物; 运移

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2010)05-0727-05

0 引言

近年来的实验和研究表明, 吡咯类含氮化合物是很有效的油气运移指标^[1-6], 在油气运移研究中得到越来越多的应用, 但其作为油气运移地球化学参数, 也存在一定的局限性。前人的研究发现原油中吡咯类化合物的分布特征可能与多种地球化学因素有关, 原始沉积环境可能是控制吡咯类化合物丰度大小的重要因素, 即氧化性较强的淡水湖相原油中吡咯类化合物的丰度低于氧化性较弱的盐湖相、海相原油^[7], 说明原油中吡咯类化合物的丰度与原始母质有关, 并可能影响其相对分布; 至于成熟度对其相对丰度影响方式和影响程度目前还不是很清楚^[8]。这就要求运用吡咯类化合物作为原油运移参数时, 原油样品必须来自同一油源^[9]。本文就柴达木盆地西南缘乌南油田原油样品, 先从生物标志化合物分析其原油类型的一致性, 再应用吡咯类含氮化合物讨论研究区原油的运移。

1 样品与实验

乌南油田为柴达木盆地西部坳陷区昆北断阶亚

区乌南—绿草滩断鼻带上的 1 个三级构造, 位于扎哈断陷、切克里克断陷东端和英雄岭—茫崖凹陷南端。

乌南构造整体为一由东南向北西方向倾没的鼻状背斜, 构造轴向为北西向, 构造西南翼地层倾角较大, 东北翼地层倾角相对较小。油藏为被断层复杂化了的构造岩性油藏。含油气层系为下油砂山组(N₂), 油气层薄、多、散且杂; 纵向上油层分布长而不集中。

本文 10 个原油样品均采自柴达木盆地柴西南缘乌南油田下油砂山组(N₂)油藏, 原油密度平均为 0.84 g/cm³, 粘度变化在 6.53~10.90 mPa·s 之间, 沥青质含量为 0.46%~1.44%, 含蜡量为 9.01%~14.88%, 含硫量为 0.19%, 属于低比重、低粘度、低含硫原油。分别将这些样品进行族组分分离和吡咯类化合物分离^[10]。原油样品含氮化合物分离采用 2 步分析流程(图 1)。GC/MS 分析使用美国安捷伦科技公司制造的色谱—质谱联用仪(GC-MS)进行分析鉴定。饱和烃 GC/MS 分析质谱仪为 MS 5973N, 离子源温度为 280℃, 电离能量为 70eV; 色谱仪为 GC6890N, 色谱柱用 HP-5(30m×0.25mm×0.25μm), 固定相涂膜厚度为 0.25μm, 载气为氦

收稿日期: 2009-02-18; 修回日期: 2010-03-01.

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: 40773052); 中国科学院重要方向项目(编号: KZCX3-SW-147)联合资助。

作者简介: 张明峰(1979-), 男, 甘肃兰州人, 助研, 博士, 主要从事有机地球化学和石油地质学研究。E-mail: zhangmingfeng_9@hotmail.com.

气,起始温度为 80℃,恒温 1 min 以 3℃/min 升温至 280℃,然后再恒温 30 min。吡咯类化合物分离采用 C₁₈固相萃取法^[11],GC/MS 分析配置 HP-5MS 弹性石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm)。升温程序为:起始温度为 35℃,恒温 5min 后以 2℃/min 速率升温至 120℃,再以 4℃/min 速率升温至 310℃,然后再恒温 13 min。采用 He 为载气, EI (70eV)电子轰击源, MID 多离子方式检测。

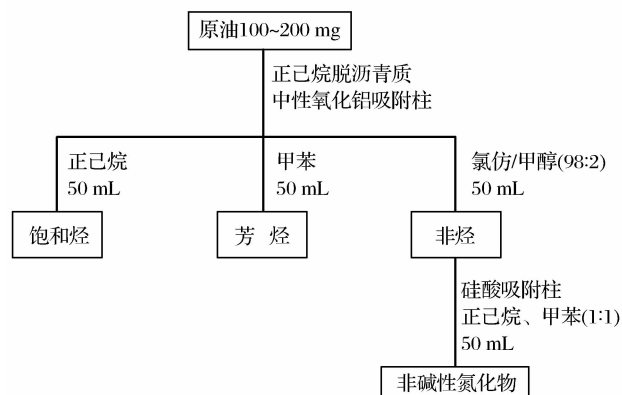


图 1 含氮化合物分析流程

2 结果与讨论

2.1 原油饱和烃生物标志化合物特征

从原油正构烷烃的分布特征来看,样品看不出明显微生物降解作用迹象,正构烷烃碳数分布变化在 C₁₂—C₃₅之间,烃类 C₂₁₊₂₂/C₂₈₊₂₉ 值都大于 1,其中乌北 3-3 井、乌 2 井和乌 5-5 井分别达到 3.13、3.06 和 3.7。样品在低碳数(C₁₅₋₁₉)和高碳数(C₂₅₋₂₉)范围内 OEP1 值和 OEP2 值都小于 0.5,显示出明显的偶数碳优势,表现出咸水湖相原油的特征。类异戊二烯烷烃化合物在所有样品中都表现为强植烷优势,Pr/Ph 值在 0.31~0.47 之间变化,并且变化范围很小,暗示成油环境具有较强的还原性(图 2)。乌南原油萘烷化合物的分布特征有很好的 consistency,三环萘烷的含量较高,伽马蜡烷峰高于 C₃₁ 升藿烷,小于 C₃₀ 藿烷, C₂₃ 三环萘烷和 C₃₀ 藿烷的值基本在 0.5 左右,伽马蜡烷/C₃₀ 藿烷值在 0.67~0.86 之间变化,且数值变化很小(图 3)。原油样品的甾烷 αααRC₂₇/C₂₉ 值都大于 1,在 1.14~1.68 之间, αααRC₂₈ 甾烷丰度和 αααRC₂₉ 甾烷丰度相近,成熟度参数甾烷 αααC₂₉S/(S+R) 值都小于 0.4,最低的乌 4-6 井为 0.33, C₂₉ββ/(ββ+αα) 值都在 0.2 附近,表明乌南原油成熟度都不高且成熟度变化很小,反映了原油的成油母质为藻类及低等水生生物(图 4,图 5)。详细的饱和烃生物标志化合物参数见表 1。

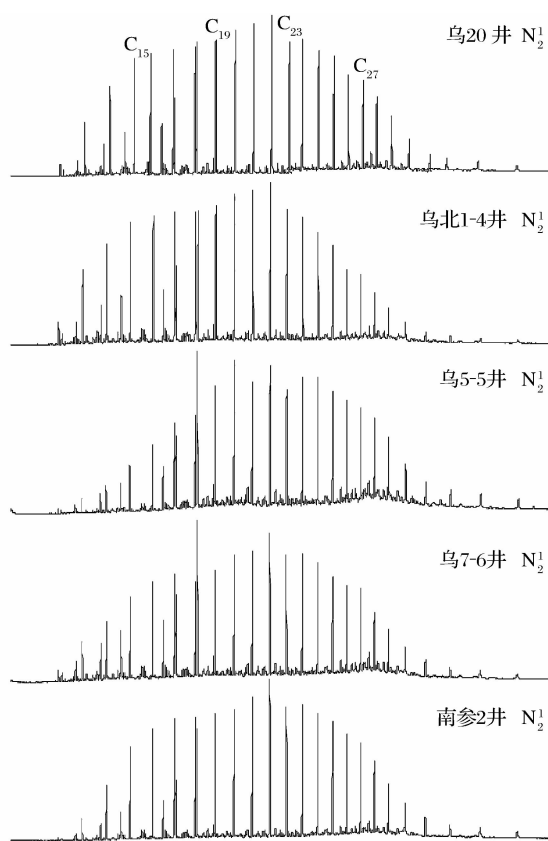


图 2 乌南原油典型正构烷烃的分布模式

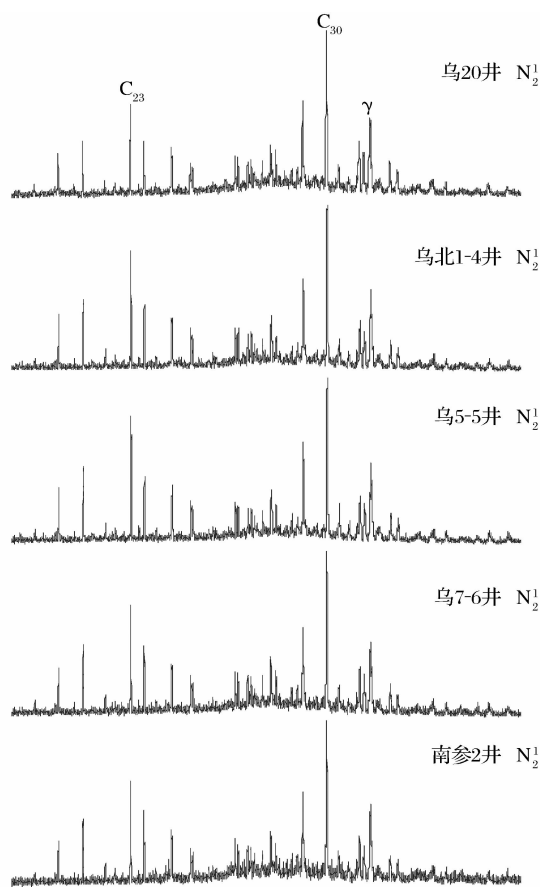


图 3 乌南原油典型 M/Z 191 质量色谱特征

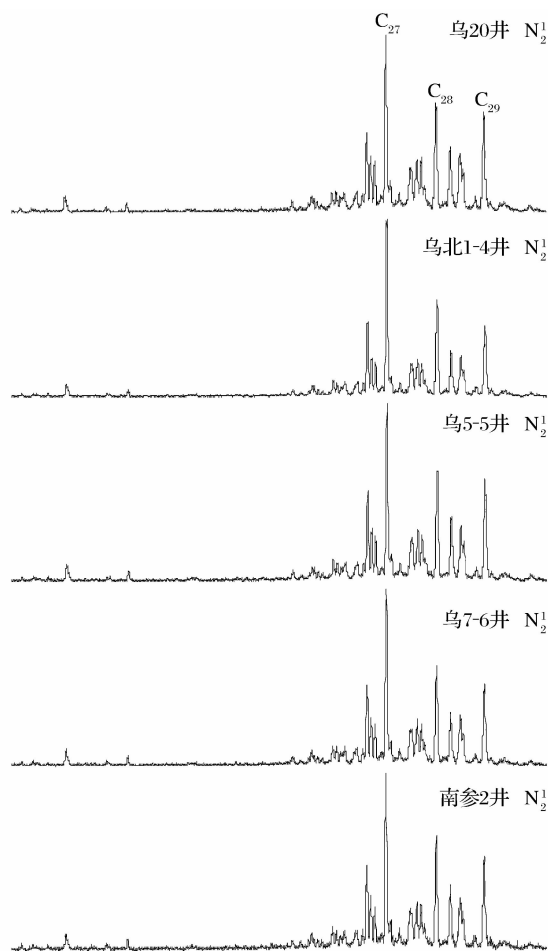
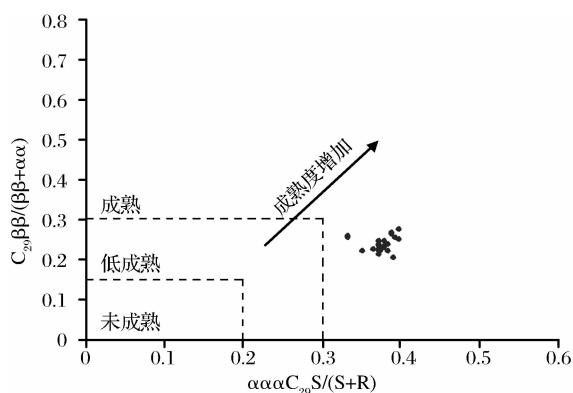


图4 乌南原油典型的 M/Z 217 质量色谱特征

图5 根据 C₂₉ 甾烷划分原油成熟度

2.2 原油含氮化合物的分布与运移

2.2.1 含氮化合物运移分馏机理

吡咯类化合物目前被认为是反映运移较为敏感的指示物。它们属于极性化合物,极性主要来自环上的氮原子,它有 1 对孤对电子,极易形成氢键而与周围介质(如石油中其他组分、运移通道的围岩外表等)发生吸附作用。随着运移距离的增大,原油中这类极性化合物的含量不断减小,通过分馏作用,形成运移后石油极性化合物的特殊分布形式(地质层析

效应)。对应于其各自的结构特征不同,它们随运移距离变化的差异也较大^[12]。根据 C-1 位、C-8 位上的烷基取代情况,可将烷基咪唑分为屏蔽型、部分屏蔽型和裸露型 3 种结构类型。在油气运移过程中,随油气运移距离的增加,不同结构类型的含氮化合物组成将发生运移分馏效应,结果使原油中屏蔽型化合物含量相对富集,而裸露型和部分屏蔽型化合物易被周围介质吸附,其含量逐渐降低。苯并咪唑中,棒型苯并[a]咪唑比次球形苯并[c]咪唑分子运移速度快,随着运移距离的增加,棒型异构体相对富集。吡咯类化合物表现出较好的运移分馏效应,与该类化合物的某些立体异构体可以强烈地吸附在矿物或固体有机质表面有关,集中表现在:随着运移距离的增大,吡咯类化合物丰度显著降低;咪唑相对于苯并咪唑系列富集,咪唑、苯并咪唑系列中高分子量化合物相对于低分子量化合物富集,氮官能团屏蔽异构体相对于暴露异构体富集。

李素梅等^[7-8]对原油中吡咯类化合物的研究发现,对于同一地区、成因类型相似且成熟度相近的原油来说,运移效应即为控制吡咯类化合物相对分布的主要因素,综合原油生物标志物的分析,我们认为乌南原油的沉积环境,母质类型相对一致,成熟度变化范围较小,因此,含氮化合物指标可用于判断乌南原油运移方向。

2.2.2 原油含氮化合物绝对浓度的变化

从乌南原油含氮化合物分析结果来看,原油中咪唑类化合物绝对丰度分布具有一定规律性。如图 6,位于西北部乌北 1-4 井二甲基咪唑(DMCA)、三甲基咪唑(TMCA)和含氮化合物总量最高,分别达到 10.38 μg/g、23.41 μg/g 和 42.66 μg/g,往北方向乌北 3-3 井丰度略有降低,分别为 4.86 μg/g、11.38 μg/g 和 34.88 μg/g,至北端的乌 14 井和乌 20 井丰度更为降低,含氮化合物总量只有 29.92 μg/g 和 22.64 μg/g。由乌北 1-4 井东南方向,乌 5-5 井咪唑含量降低为 36.53 μg/g,再往东南方向的乌 5-7 井、乌 6-6 井及乌 7-6 井 3 口井咪唑含量相近,相对于乌 5-5 井咪唑含量略有降低,至最南端的南参 2 井咪唑含量最低,二甲基咪唑(DMCA)、三甲基咪唑(TMCA)和含氮化合物总量只有 1.43 μg/g、2.58 μg/g 和 5.17 μg/g(图 6)。纵向上,上部和下部油藏原油中性含氮化合物的绝对浓度也存在上述的变化趋势,较深的乌北 1-4 井原油咪唑含量相对于浅层的乌 20 井、乌 5-5 井和乌 5-8 井较高,二甲基咪唑(DMCA)含量也具有同样的变化趋势(图 7)。

表 1 乌南原油饱和烃及生标参数数据

井号	层位	1	2	3	4	5	6	7	8	9
乌 20	N ₂ ¹	0.42	2.35	0.35	0.35	0.47	0.73	1.62	0.37	0.23
乌 16	N ₂ ¹	0.47	1.35	0.36	0.39	0.50	0.74	1.38	0.37	0.24
乌北 3-3	N ₂ ¹	0.41	3.13	0.35	0.37	0.43	0.72	1.45	0.37	0.22
乌北 1-4	N ₂ ¹	0.36	1.65	0.37	0.36	0.39	0.86	1.24	0.37	0.23
乌 5-5	N ₂ ¹	0.42	3.70	0.36	0.36	0.47	0.77	1.27	0.37	0.24
乌 5-7	N ₂ ¹	0.43	3.40	0.36	0.36	0.45	0.72	1.77	0.36	0.22
乌 6-6	N ₂ ¹	0.44	2.37	0.36	0.35	0.45	0.76	1.69	0.39	0.20
乌 6-8	N ₂ ¹	0.42	2.05	0.35	0.35	0.45	0.71	1.11	0.35	0.22
乌 7-6	N ₂ ¹	0.43	1.91	0.35	0.34	0.42	0.71	1.22	0.39	0.25
南参 2	N ₂ ¹	0.43	2.42	0.31	0.40	0.44	0.73	1.37	0.39	0.25

注:1为Pr/Ph;2为C₂₁₊₂₂/C₂₈₊₂₉;3为OEP1(C₁₅₋₁₉);4为OEP2(C₂₅₋₂₉);5为C₂₃三环萜烷/C₃₀藿烷;6为伽马蜡烷/C₃₀藿烷;
7为藿烷C₃₂2S/R;8为C₂₉甾烷 $\alpha\alpha$ S/(S+R);9为C₂₉甾烷 $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$)

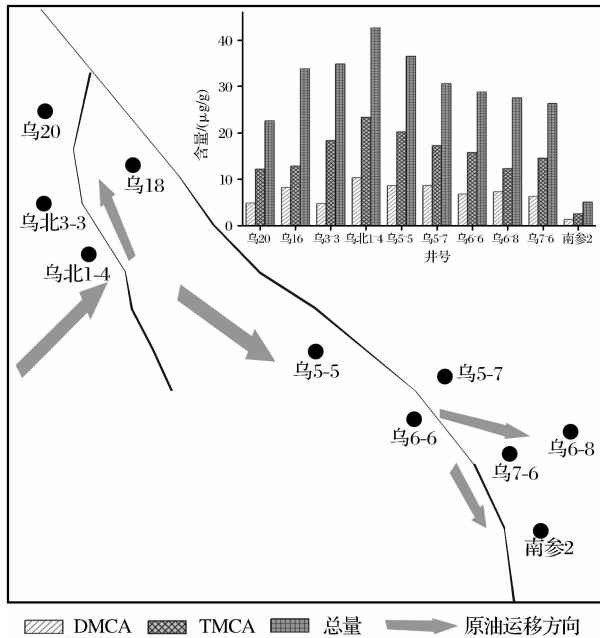


图 6 原油中性含氮化合物横向分布特征

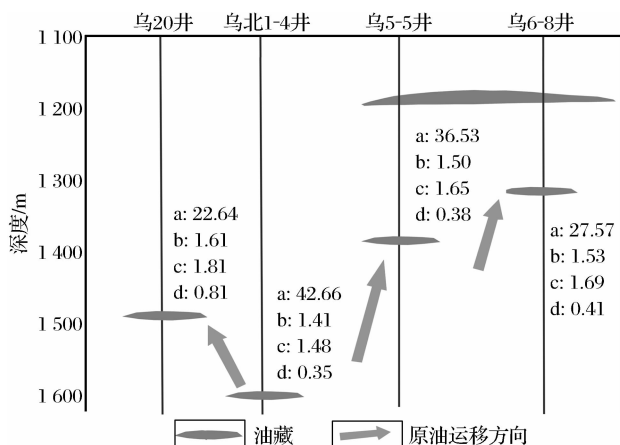


图 7 原油中性含氮化合物纵向分布特征

a 为咪唑类浓度/($\mu\text{g/g}$); b 为 1,8-DMCA/1,6-DMCA;
c 为[a]/[c]; d 为 SNs/ENs

2.2.3 原油中性含氮化合物异构体相对比值的变化

咪唑类化合物异构体参数在乌南油藏平面上分布总体来看变化较小,从中部乌北 1-4 井到北区的乌 20 井,原油中性含氮化合物异构体相对比值 1-MCA/4-MCA 和 1,8-DMCA/1,6-DMCA 变大,分别由 1.31 和 1.41 增大为 1.55 和 1.61,相对更加富集屏蔽型二甲基咪唑。由乌北 1-4 井往东南方向,乌 5-7 井、乌 7-6 井原油的甲基咪唑和二甲基咪唑异构化参数都有增大的趋势。纵向上,采自下部的乌北 1-4 井原油异构体参数也较上部原油偏小(图 7),根据上述的含氮化合物分馏机理,随着原油运移距离的增加,上述参数将逐渐增大。因此,乌南原油的运移方向应该是自西向西北和向东南方向运移,在纵向上是由下往上运移的。

3 结论

乌南地区原油生物标志化合物组成的相似性表明其来源于同一油源,为应用含氮化合物探讨原油运移提供了较好的研究基础。原油中含氮化合物组成和浓度的变化较好地指示了研究区的油气运移效应。随着运移作用的加强,原油中含氮化合物浓度、二甲基咪唑(DMCA)浓度和三甲基咪唑(TMCA)浓度自西向西北和向东南方向存在减小的趋势,而异构体参数 1,8-DMCA/1,6-DMCA 和屏蔽型二甲基咪唑/裸露型二甲基咪唑在此方向上具有增大的趋势,表明乌南原油的运移方向是自西向西北和向东南方向运移。在纵向上,原油中含氮化合物浓度、二甲基咪唑(DMCA)浓度和三甲基咪唑(TMCA)浓度由下到上存在减小的趋势,异构体参数具有增大的趋势,表明原油在纵向上是由下向上运移的。

参考文献:

- [1] Chen M. Response of Pyrrolic and Phenolic Compounds to Petroleum Migration and in Reservoir Process[D]. Newcastle Upon Tyne, UK: University of Newcastle, 1995:32-140.
- [2] Liu Luofu, Kang Yongshang. Investigation on secondary migration of oils in central Tarim, Tarim basin using pyrrolic nitrogen compounds[J]. *Geochimica*, 1998, 2(5):475-482. [刘洛夫, 康永尚. 运用原油吡咯类含氮化合物研究塔里木盆地塔中地区石油的二次运移[J]. *地球化学*, 1998, 2(5):475-482.]
- [3] Liu Luofu. Geochemistry significance of neutral pyrrolic N compounds in the study on petroleum of Qun 4 well in Tarim basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2):184-187. [刘洛夫. 塔里木盆地群 4 井原油吡咯类含氮化合物地球化学研究[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2):184-187.]
- [4] Zhu Yangming, Fu Jiameo, Sheng Tongying, *et al.* Geochemistry significance of the pyrrolic compounds in different causes of crude oil in Tarim[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(23):2528-2531. [朱扬明, 傅家谟, 盛同英, 等. 塔里木盆地不同成因原油吡咯氮化合物的地球化学意义[J]. *科学通报*, 1997, 42(23):2528-2531.]
- [5] Zhang Bao, Bao Jianping. New progress on organonitrogen compound studies[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(2):182-186. [张宝, 包建平. 有机含氮化合物研究新进展[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(2):182-186.]
- [6] Yang Xianzhang, Xu Zhiming, Zhao Danyang. The using of nitrogen compounds in geochemistry[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2005, 16(6):809-813. [杨宪彰, 徐志明, 赵丹阳. 含氮化合物在油气地球化学中的应用[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(6):809-813.]
- [7] Li Sumei, Wang Tieguan, Zhang Aiyun, *et al.* Geochemistry characteristics and significance of the pyrrolic compounds in petroleum[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(2):312-317. [李素梅, 王铁冠, 张爱云, 等. 原油中吡咯类化合物的地球化学特征及其地球化学意义[J]. *沉积学报*, 1999, 17(2):312-317.]
- [8] Li Sumei, Zhang Aiyun, Wang Tieguan. Distribution pattern of pyrrolic nitrogen compound in crude oils[J]. *Oil & Gas Geology*, 2000, 21(2):118-122. [李素梅, 张爱云, 王铁冠. 原油中吡咯类含氮化合物的分布型式[J]. *石油与天然气地质*, 2000, 21(2):118-122.]
- [9] Xiong Ying, Cheng Keming. Application of neutral pyrrolic N compounds in the study on petroleum migration in Jiuxi basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1999, 26(5):27-31. [熊英, 程克明. 中性含氮化合物在酒西盆地石油运移研究中的应用[J]. *石油勘探与开发*, 1999, 26(5):27-31.]
- [10] Bao Jianping, Ma Anlai. Rapid separation and analysis of phenols and neutral nitrogen compounds in crude oils[J]. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 1998, 20(2):1-5. [包建平, 马安来. 原油中烷基苯酚和中性含氮化合物的快速分离与分析[J]. *江汉石油学报*, 1998, 20(2):1-5.]
- [11] Bowler B F, Larter S R, Clegg H, *et al.* Dimethylcarbazoles in crude oils: comment on "Liquid chromatographic separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geological samples"[J]. *Analytchem*, 1997, 69:3128-3129.
- [12] Liu Luofu, Xu Xinde, Mao Dongfeng, *et al.* Application of research of carbazole compounds in the study on petroleum migration[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(4):420-423. [刘洛夫, 徐新德, 毛东风, 等. 咪唑类化合物在油气运移研究中的应用初探[J]. *科学通报*, 1997, 42(4):420-423.]

A Discussion on Petroleum Migration in the Wunan Oilfield of Qaidam Basin Based on Nitrogen Compounds

ZHANG Ming-feng¹, TUO Jin-cai¹, GUO Li-jun², CHEN Ru¹, LI Zhong-ping¹, LIU Li³

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Qinghai Petroleum Administration, Dunhuang 736202, China; 3. Environmental Science Design and Research Institute of Gansu Province, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Nitrogen compounds are a kind of non-hydrocarbon fraction, and could be used as effective tracers in oil migration and as parameters in evaluating the quantity of migrated oil. Using the nitrogen compounds in the crude oil composition and relative abundance of change, combined with hydrocarbon biomarker analysis of the characteristics of crude oil, the authors discuss on petroleum migration in the Wunan oilfield of Qaidam basin. The results indicate that the type of Wunan crude oil is more consistent from the same source. Significant oil-migration effects of nitrogen compounds in the oils are observed. With the strengthening of the role of migration, the concentration of nitrogen compounds is decreased. It seems that migration effect among pseudo-homolog of carbazoles and benzo-carbazoles is more apparent than that among nitrogen marked, partially marked and exposed isomers. The results also show Wunan crude oil may be generated on its adjacent westside depression. The oils are likely to migrate from west to north and from northwest to southeast.

Key words: Wunan oilfield; Biomarker; Nitrogen compounds; Oil migration.