

乍得 Bongor 强反转裂谷盆地高酸值原油成因*

程顶胜¹ 窦立荣² 肖坤叶¹ 万仑坤¹ 刘宝全³CHENG DingSheng¹, DOU LiRong², XIAO KunYe¹, WAN LunKun¹ and LIU BaoQuan³

1. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083

2. 中国石油天然气勘探开发公司,北京 100034

3. 大庆方兴油田开发有限责任公司,大庆 163000

1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Petrochina, Beijing 100083, China

2. China National Oil and Gas Exploration and Development Corporation, Beijing 100034, China

3. Daqing Fangxin Oil field Development Co. Ltd, Daqing 163000, China

2013-10-01 收稿, 2014-02-02 改回.

Cheng DS, Dou LR, Xiao KY, Wan LK and Liu BQ. 2014. Origin of high acidity oils in the intensively inversed rift basin, Bongor Basin. Acta Petrologica Sinica, 30(3):789-800

Abstract Bongor Basin is a Meso-Cenozoic interior intensively inversed rift basin under the influence of the Central African Shear Zone (CASZ), which is essentially characterized by inversion and strike-slip structures. Crude oils produced from the basin display unusual high total acid number values (TAN, up to 8.3mgKOH/g oil) with high wax content and asphaltene. In order to probe the formation mechanism of high acid a total of 15 oils with different TANs were characterized for organic acids composition by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Results indicated that the organic acids are mainly naphthenic acid, dominating with mono-cyclic, bi-cyclic, tri-cyclic naphthenic acids. The formation of high TAN oils was attributed to biodegradation which has been promoted by the strong uplift and inversion stage in Late Cretaceous.

Key words High acidity oils; ESI FT-ICR MS; Biodegradation; Inversed rift basin; Bongor Basin, Chad

摘要 乍得 Bongor 盆地是受中非剪切带影响发育起来的中、新生代陆内强反转裂谷盆地,反转和走滑构造是盆地最显著的构造特征。所发现的原油主要为中质油(重度为 20°~34°API),其次为重质油(重度小于 20°API),普遍高含沥青质、高含蜡、高酸值、低含硫。为了探讨高酸值原油的成因,作者选择了该盆地 15 个不同酸值的原油样品,尝试应用高分辨率质谱分析原油有机酸的组成。分析结果表明,高酸值原油的有机酸主要由环烷酸组成;环烷酸碳原子数分布范围较宽,且以一环、二环、三环环烷酸为主。生物降解作用是形成高酸值原油的主要原因,而构造反转造成盆地抬升,则加速了生物降解作用的发生。

关键词 高酸值原油;高分辨率质谱;生物降解作用;反转裂谷盆地;Bongor 盆地,乍得

中图法分类号 P542; P618.13

1 地质构造背景

Bongor 盆地位于乍得共和国西南部、中非剪切带西端北侧,是受中非剪切带影响发育起来的中-新生代陆内裂谷盆地(图 1)(Genik, 1992)。盆地呈近东西走向,南北长约

280km,东西宽 40~80km,面积约 $1.8 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。盆地主要断层走向为近 EW 向和 NWW 向,与盆地走向平行;受中非剪切带走滑作用影响,控凹断层断面较陡。盆地现今构造格局呈现凹凸相间、南北分带的特点,根据盆地构造特征和沉积盖层、特别是下白垩统地层的分布特点,把盆地划分为北部斜坡、中央拗陷、南部隆起和南部拗陷 4 个次级构造单元,所

* 本文受国家油气重大专项项目(2011ZX0502901)和中国石油天然气集团公司科技专项项目(2013D0902)联合资助。

第一作者简介:程顶胜,男,1966年生,博士,高工,从事油气地球化学研究,E-mail: chengdingsheng@cnpicnt.com

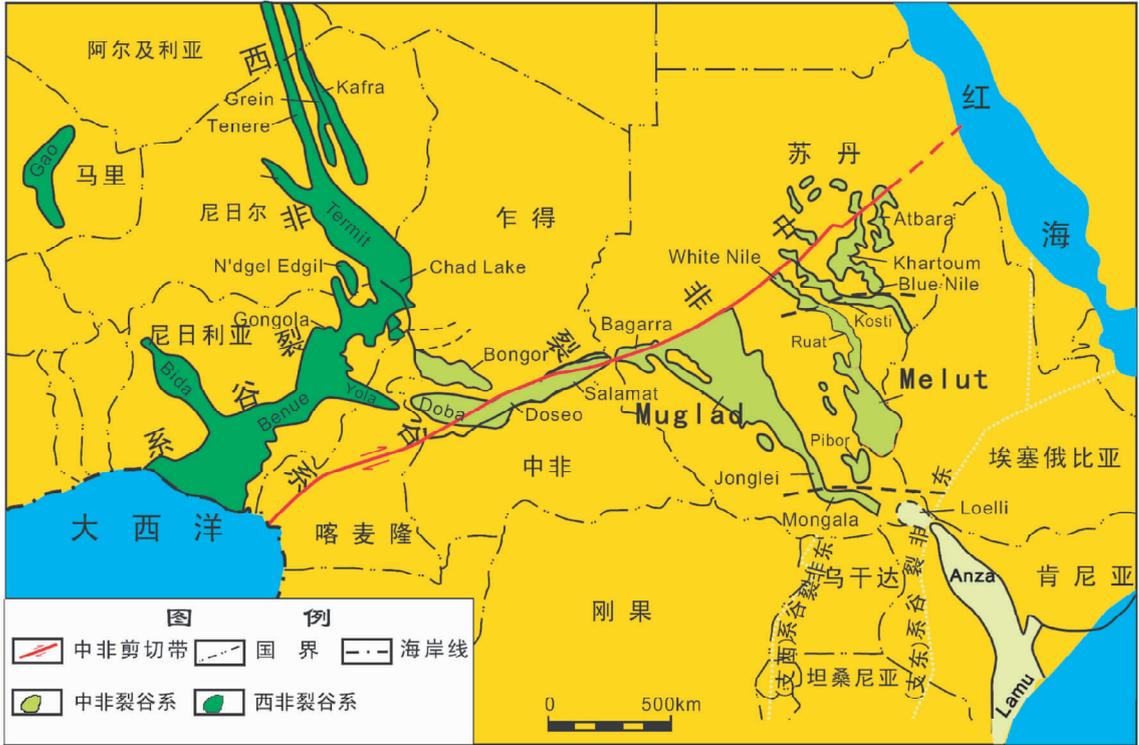


图1 Bongor 盆地区域构造位置图(据 Genik, 1992 修改)

Fig.1 The geological and location map of Bongor Basin (modified after Genik, 1992)

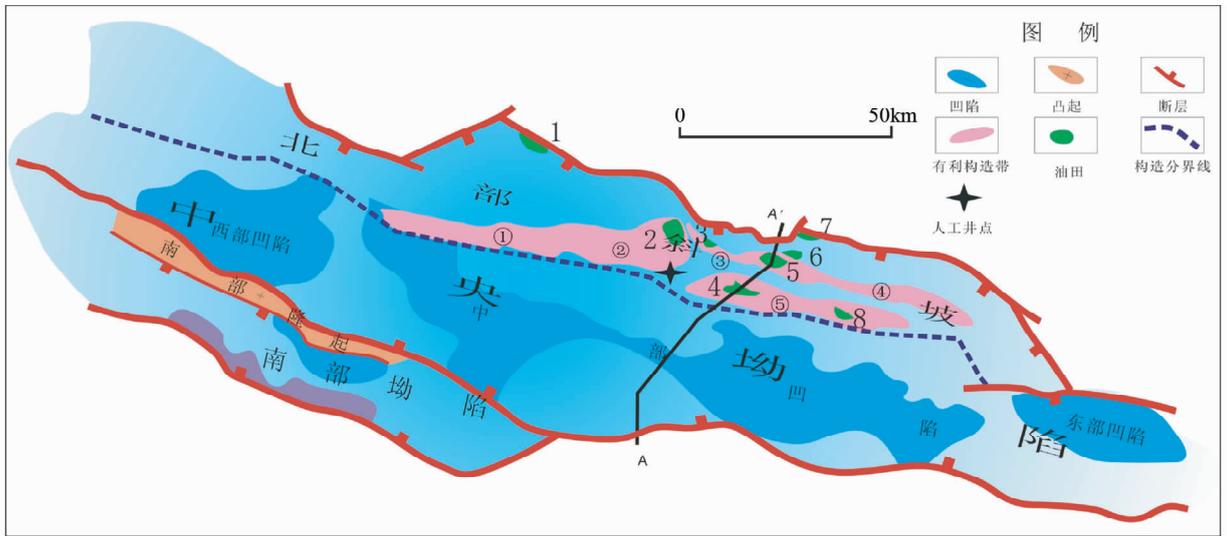


图2 Bongor 盆地构造单元划分图(据窦立荣等, 2011)

①Naramay 构造带;②Ronier 构造带;③Prosopis 构造带;④Baobab 构造带;⑤Mimosa-Kubla 构造带;1. Cassia N 油田;2. Ronier 油田;3. Prosopis 油田;4. Mimosa 油田;5. Baobab 油田;6. Baobab NE 油田;7. Baobab N 油田;8. Kubla 油田

Fig.2 The structural units map of Bongor Basin (after Dou et al. , 2011)

有凹陷均呈半地堑形态,北部斜坡(东段)为最主要富油气单元(图2)(窦立荣等, 2011)。

从区域地震剖面上看(图3),Bongor 盆地发生了强烈的挤压抬升和反转。利用古生物定年、火山岩年代学、元素地球化学等技术手段,结合地震资料、声波时差、镜质体反射

率、平衡剖面等方法,恢复了 Bongor 盆地的反转强度和剥蚀厚度,发现盆地整体遭受了抬升剥蚀,平面上看盆地西部的白垩系抬升幅度大于东部,盆地缓坡带的抬升幅度大于陡坡带,缓坡带剥蚀厚度一般大于 1500m,陡坡带一般大于 1000m(窦立荣等, 2011)。因此导致下白垩统成为 Bongor 盆地唯

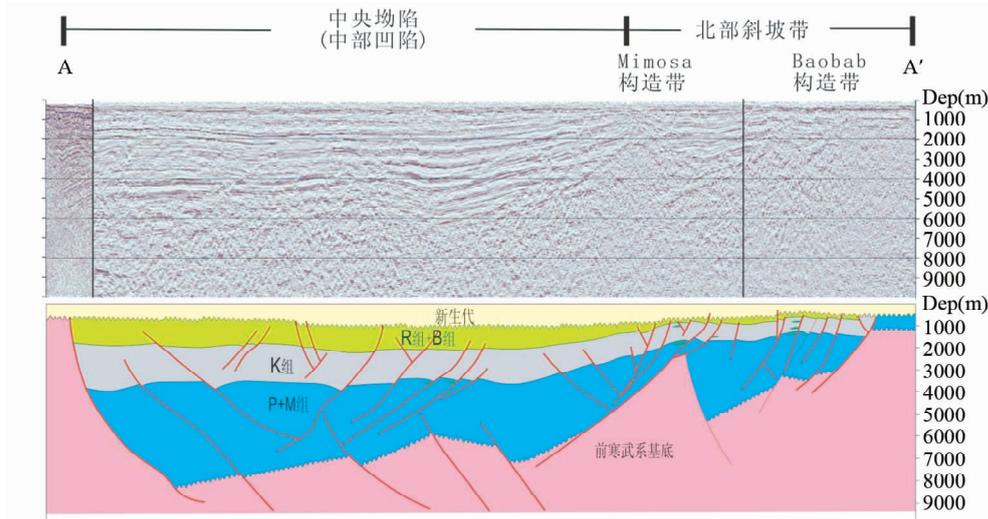


图3 Bongor 盆地反转构造典型地震剖面(图2中AA')

Fig.3 The typical inverted structures of Bongor Basin shown by seismic profiles (see AA' in Fig.2)

一的勘探目的层系,也造成浅层油藏多数遭受生物降解,甚至强烈的生物降解。白垩系断层几乎全部终止于第三系和白垩系之间的不整合面,反映在白垩纪后盆地进入了稳定期,这为盆地油气藏的保存提供了有利条件。

2 实验样品和方法

2.1 样品

Bongor 盆地是乍得乃至中、西非剪切带富含油气的陆内被动裂谷盆地之一,所发现原油主要为中质油(重度为 $20^{\circ} \sim 34^{\circ}$ API),埋深中等(810~2030m),多数深于1500m,部分中质油藏含伴生气;其次为重质油油藏(重度小于 20° API),埋深浅(多数浅于1000m),不含伴生气。所产重质油具有高含沥青质、高含蜡、高酸值、低含硫的陆相原油特点(表1)。为了探讨 Bongor 盆地高酸值原油的成因,作者选择了15个不同酸值、不同地质层位的原油样品,进行ESI FT-ICR MS分析,样品信息见表1。

2.2 实验条件

样品制备:取约10mg原油溶于1mL甲苯溶剂中,再取其中 $25\mu\text{L}$ 用甲苯/甲醇(1:1/V)混合溶液稀释至1mL,加入 $15\mu\text{L}$ 28%氢氧化铵,轻轻振荡使其混合均匀。

ESI FT-ICR MS分析:使用仪器为Bruker公司Apex IV型FT-ICR MS,磁场强度7.0T;ESI源,负离子模式,极化电压4500V,毛细管出口电压160V,进样速度 $150\mu\text{L}/\text{h}$;激发能量9db,质量范围200~1200Da,谱图叠加128次以提高信噪比。数据处理方法见文献(Qian *et al.*, 2001; Barrow *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2005; 程顶胜等, 2006; Hughey *et al.*, 2007; 史权等, 2007, 2008a, b)。

3 结果与讨论

3.1 原油酸性化合物组成

通过FT-ICR MS实验分析原油样品,鉴定出8种杂原子组成类型,分别为 N_1 、 N_2 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 O_1 、 O_2 、 O_3 和 O_4 (见表2),其中 N_1 和 O_2 在所有样品中普遍存在且相对丰度较高,绝大多数原油中 N_1 和 O_2 质谱峰相对丰度之和占50%以上,最高可达85%;但不同原油间化合物类型差异明显,以 O_2 为例,其相对丰度分布在8.12%~77.6%之间,即使类型丰度接近的原油,石油酸的分子缩合度和碳数分布也存在很大差异。 O_2 和 N_1 类化合物包含较宽的分子缩合度范围,以Z值表示 O_2 和 N_1 类化合物缩合度分布的数据见表3和表4。

O_2 类化合物分子通式以 $\text{C}_n\text{H}_{2n+z}\text{O}_2$ 表示,其中Z值反映分子的缩合度,Z值分布范围在-34~0之间,不同缩合度化合物相对丰度趋于正态分布,但每一种缩合度化合物的碳数分布规律并不一致。 O_2 类化合物在大多数原油中显示最强丰度,分子中含有两个氧原子的化合物可能为羧酸或二元醇,醚和酮在负离子ESI条件下难以电离,可以认为 O_2 类化合物分子中至少含有1个羟基,由于二元醇的最小分子缩合度为 $Z = -2$,而实际样品中Z值最大为0,可以推断 O_2 类化合物以羧酸为主。

O_1 类化合物在大部分样品中含量不高,鉴定出的 $\text{C}_n\text{H}_{2n+z}\text{O}_1$ 类化合物中Z值最大值一般为-6,而这一缩合度正好与烷基酚类一致,而石油中普遍存在苯酚类化合物,说明 O_1 类化合物主要为酚类贡献。

O_3 和 O_4 类化合物在石油酸中含量一般较低,分子中含有1个羟基和1个羧基,或2个羧基,但在负离子ESI模式下 O_3 和 O_4 类化合物的鉴定需要考虑小分子 O_1 和 O_2 有两个 O_2 之间的缔合所形成的电子倍体(Dimer),当样品浓度增大

表1 原油样品信息及物理性质

Table 1 Information of analyzed oil samples

井号	井段 (m)	API ^o	粘度 50℃ (mPa·s)	含蜡量 (wt%)	胶质 + 沥青质 (wt%)	含硫 (wt%)	酸值 (mgKOH/g)	研究所 取样品
Baobab-1	1096.8 ~ 1107.6	28.2	99.36	32	13.13	0.121	0.2	
	1105 ~ 1153	26.9					0.35	*
Baobab-4	1457.3 ~ 1460.0		371.7	4.27	15.49	0.105	0.38	
	1350.0 ~ 1363.6		124.5	4.24	13.29	0.136	0.40	
	1289.0 ~ 1294.4		126.3	3.41	14.55	0.136	0.25	
	1220.2 ~ 1274.0	26.8	101.2	3.95	14.68	0.132	0.24	
Baobab S-1	1601.5 ~ 1605.1		36.67	9.11	5.24	0.0371	0.22	
	1492.4 ~ 1507.3	31.3	29.67	7.57	4.9	0.0363	0.25	
	1385.6 ~ 1396		88.56	7.92	3.91	0.0336	0.36	
Baobab S-2	1309.0 ~ 1311.1		25.23	13.15	6.41	0.0496	0.42	
	1556.5 ~ 1582.4		16.8	5.96	9.27	0.0576	0.77	
Baobab NE-1	1455.0 ~ 1477.0		63.17	5.91	13.87	0.0864	0.47	
	1777.1 ~ 1792.6	29.4	14.7	4.6	11.4	0.09		
	1701.8 ~ 1721.2	30.6	24.3	4.4	11.5	0.08		
Baobab NE-2	1434.8 ~ 1484.0	32.3	20.1	5.3	11.9	0.08		
	1972.4 ~ 1983.3	26.2	32.5	5.1	11.8	0.12		
	1621.1 ~ 1645.5			6.5	22.8	0.25		
Baobab N-1	1584.3 ~ 1588.9	29.6	40.2	4.5	11.3	0.1		
	1038.6 ~ 1086.6	29.8	41.2	4.3	13.2	0.09		
	958.4 ~ 1015.6	31.3	29.7	4.8	12.6	0.09		
Ronier-1	928.5 ~ 1027.7	31.2	26.9	5.5	12.3	0.09		
	893.4 ~ 915.3	31.6	15.3	4.9	12.6	0.08		
Ronier-2	972.5	21.6	244.4	16.7	33.73	0.07	0.95	
	1057 ~ 1070	20.5	202.5	16.5		0.08	1.68	*
Ronier-3	1066	24					1.02	
	1078	22					1.68	
Ronier-4	1070 ~ 1076	18.6					3.0	
Ronier 4-7	1452.8 ~ 1486.4	33.7	19.1	11.9	13	0.085	0.06	*
Ronier-5	1584 ~ 1590	19.1					0.07	*
Ronier 5-1	1041 ~ 1044	22.5					0.11	*
Ronier C-1	2247.1 ~ 2253.1	38.1					0.04	*
	392.2 ~ 402	15					5.55	*
Ronier CN-1	736.5	16.5					6.38	
Mimosa-1	1610.5 ~ 1617.3	23.8					0.14	*
Mimosa-2	1125	33.8	11.2	28.6		0.33	<0.01	
Mimosa-3	949	34.7	10.5	23.5				
	568	15.59	2945	3.28		0.1	5.91	*
Mimosa-4	954.2	18.2					1.89	
	506.3 ~ 516.2	11.6	7853	1.1		0.07	8.29	*
	1195.1 ~ 1198.5	34.3					0.05	*
Mimosa-5	1229.2 ~ 1247.3	32.8	39.95	8.22	5.74	0.04	0.19	
Prosopis-1	1411 ~ 1414.6	35.4	29.2	13.7		0.06		
Daniela-1	1151.5 ~ 1576	34.6	29.67	7.57	4.9	0.04		
	811.6	36.1	10	26.3		0.04	0.01	
Prosopis C-1	1281	33.6	12.3	4.83		0.04		
	1378	26.2	22.1	3.48		0.02		
Prosopis C-2	1139 ~ 1142	14.4					0.34	*
	1601 ~ 1608	28.2	43.7	12.35		0.08	0.06	*
Prosopis C-2	1637 ~ 1640	29.66	80.6	16.6		0.07	0.14	*
	1773 ~ 1777	19					0.25	*

表 2 原油石油酸组分杂原子类型相对丰度 (wt%)

Table 2 The relative abundance of heteroatom classes for organic acids in Bongor oils (wt%)

井名	深度(m)	层位	TAN	API°	N ₁	N ₂	NO	NO ₂	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄
Baobab-1	1105 ~ 1153	M	0.35	26.9	28.05	0	12.59	10.45	15.65	30.51	2.74	
Mimosa-3	568.7	R	5.91	15.6	7.91	1.25	2.69	1.52	2.13	77.6	0.94	1.7
Mimosa-4	1195 ~ 1198.5	M	0.05	34.3	47.73	2.22	9.28	3.64	13.54	17.76	2.75	0.58
	506.3 ~ 516.2	R	8.29	11.6	7.49		0.83	8.47		72.06	2.48	
Prosopis C-1	1139 ~ 1142	K	0.34	14.4	28.38	0.67	4.47	1.78	11.98	48.64	1.73	0.93
	1773 ~ 1777	P	0.25	19	44.59	4.03	9.62	2.11	26.72	11.94		
Prosopis C-2	1637 ~ 1640	M	0.14	29.7	33.99	2.93	9.7	3.13	32.46	16.62		
	1601 ~ 1608	M	0.06	28.2	36.37	1.89	9.06	1.99	36.59	14.11		
Ronier-1	1057 ~ 1070.8	R	1.68	20.5	20.63	1.23	1.66	0.58	9.33	61.06	2.66	
Ronier-4	1452.8 ~ 1486.4	K	0.06	33.7	33.4	0.6	6.2	2.1	33.34	21.15	1.57	0.62
Ronier 4-7	1584 ~ 1590	K	0.07	19.1	23.79	2.12	2.1		19.52	10.79	7.69	
Ronier-5	1041 ~ 1044	R	0.11	22.5	43.22	0.49	4.35	1.26	22.12	26.71	0.73	1
Ronier 5-1	2247.1 ~ 2253.1	P	0.04	38.1	17.39		5.22	1.47	6.03	8.12		
Ronier C-1	392.2 ~ 402	B	5.55	15	5.81	0.78	0.75	6.9		76.71	3.66	
Ronier CN-1	1610.5 ~ 1617.3	M	0.14	23.8	35.31	0.31	14.67	6.67	10.91	24.81	2.55	0.93

时, Dimer 形成的机率增加。

未降解原油或极轻微降解原油(包括 Mimosa-4 井(1195 ~ 1198.5m)、Prosopis C-2 井、Ronier-4 井、Ronier 4-7 井、Ronier-5 井、Ronier 5-1 井、Ronier CN-1 井)以 N₁ 类化合物最丰富, 次为 O₂ 类化合物; 轻度降解原油(包括 Baobab-1 井、Prosopis C-1 井)以 O₂ 类化合物最丰富, 同时含有较为丰富的 N₁ 类化合物; 严重降解原油(包括 Mimosa-3 井、Mimosa-4 井(506.3 ~ 516.2m)、Ronier-1 井和 Ronier C-1 井原油)以 O₂ 类化合物占绝对优势, 同时含有较低含量的 N₁ 类化合物。

3.2 O₂ 类化合物分布特征

O₂ 类化合物相对丰度数据见表 3, 缩合度 Z 值分布在 -34 ~ 0 之间。不同样品间表现出不同分布特征, 未降解原油均表现为脂肪酸(Z=0)相对丰度最高, 降解原油中 2 环、3 环环烷酸丰度最高, 1 环环烷酸次之, 再次为脂肪酸, 其它多环环烷酸丰度随环数增加逐渐降低。Bongor 盆地原油羧酸类化合物 Z 值分布范围较宽, 最大可达 -34(芳羧酸), 主要集中在 -20 ~ 0 之间, 除 -10 ~ 0(对应 0 ~ 5 环环烷酸)外, 其它 Z 值对应化合物仍然占有一定比例。

除了酸性化合物杂原子类型和缩合度分布数据, FT-ICR MS 分析结果还能提供某一缩合度化合物的碳数分布信息, Bongor 盆地原油 O₂ 类化合物碳数分布如图 4 所示。结合原油常规生物标志化合物分析, 不难发现生物降解程度对羧酸类化合物组成的影响。未降解或轻微降解原油脂肪酸占绝对优势, 一环、二环的环烷酸丰度增加, 如 Mimosa-4 井(1195 ~ 1198.5m)、Ronier-4 井、Ronier 4-7 井、Baobab-1 井; 降解程度较高原油, 如 Mimosa-3 井、Mimosa-4 井(506.3 ~ 516.2m)、Ronier-1 井和 Ronier C-1 井原油, 脂肪酸被降解殆尽, 环烷酸成为石油酸的主要成分, 其重要特征为具有较高丰度的 Z = -4、Z = -6、Z = -8 和 Z = -10 羧酸类化合物, Z = -10 系

列在 C₃₀ ~ C₃₅ 附近出现一个较强峰, 一般认为其对应藿烷酸富集, Z = -8 类化合物可能对应四环环烷酸(如甾烷酸)或单环芳羧酸。

3.3 N₁ 类化合物的分布特征

原油中的含氮化合物可以分为碱性氮和非碱性氮化物, 其中碱性氮化物在负离子 ESI 条件下不发生电离, 因此在负离子条件下得到的质谱图中, 所有含 1 个氮原子的氮化物属于非碱性氮。N₁ 类化合物分子式 Z 值分布在 -43 ~ -9 之间, 绝大部分样品的最大 Z 值为 -15, 最小 Z 值为 -39。Z = -15 对应于咪唑类化合物, Z = -21、Z = -27 化合物表现明显的相对丰度优势, 其对应结构主要为苯并咪唑和二苯并咪唑类化合物, 由于最大 Z 值和 Z 值分布与化合物理论构型表现出完全一致的特点和规律, 可以认为 Z = -15、Z = -21 和 Z = -27 分别代表烷基咪唑、烷基苯并咪唑和烷基二苯并咪唑类化合物。

Bongor 盆地 N₁ 类化合物缩合度分布特征与生物降解程度相关性不大, 均是以烷基苯并咪唑类化合物(Z = -21)丰度最高, 次为烷基二苯并咪唑类化合物(Z = -27), 再次为咪唑类化合物(Z = -15), 及含较高丰度的高缩合度含氮化合物。N₁ 类化合物碳数分布如图 5 所示, Bongor 盆地原油中含氮化物的组成具有相似性: 高碳数(> C₂₅)氮化物相对丰度较高, 氮化物碳数分布范围较宽, 主要介于 C₂₀-C₄₅ 碳数之间, 高峰多位于 C₃₅ 碳数左右。

3.4 高酸值原油生物降解成因探讨

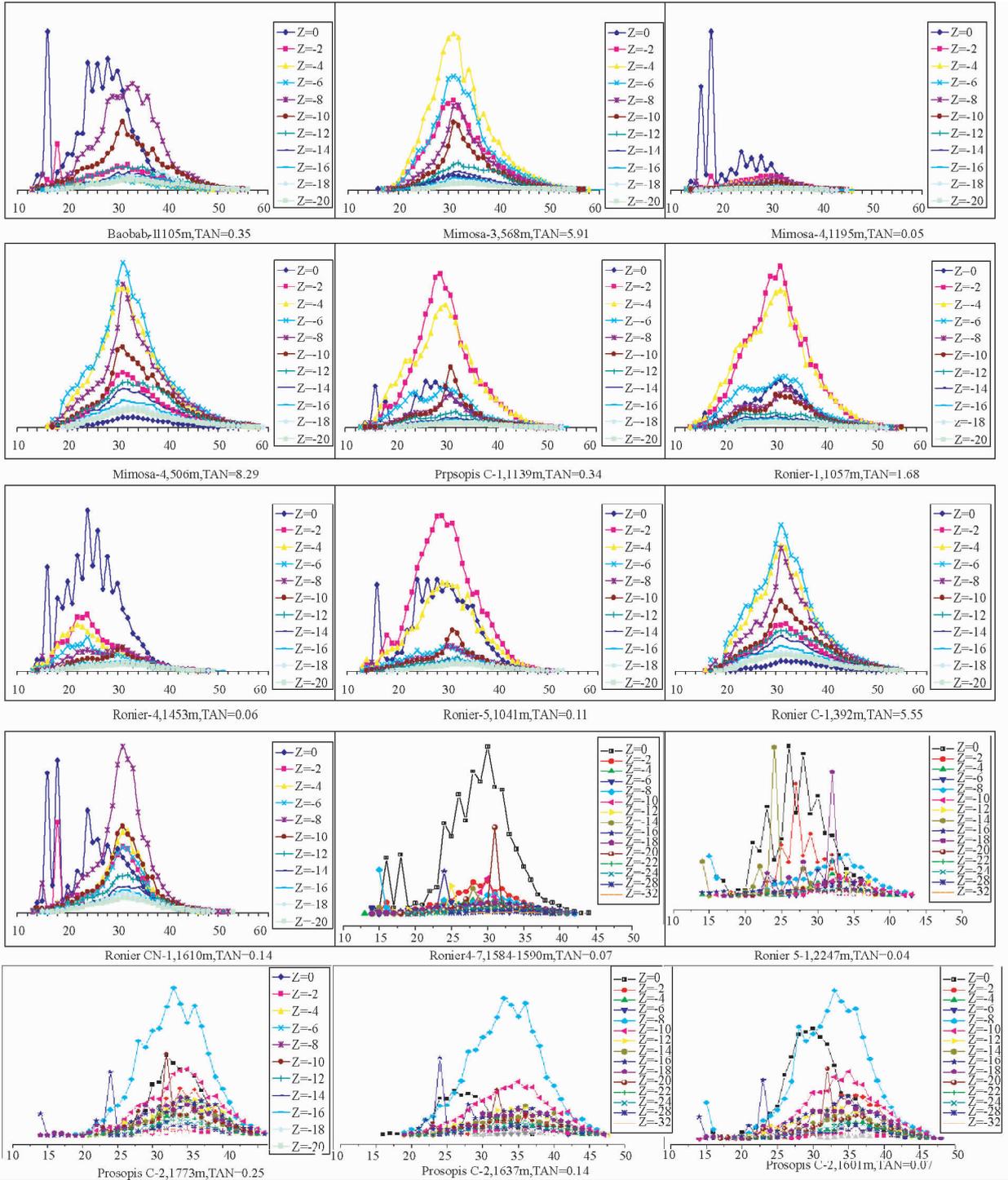
石油酸中杂原子化合物组成类型复杂, 不同类型化合物的酸性强弱不同, 因此, 通过某一类化合物组成或浓度数据预测原油的总酸值, 理论上是行不通的。但是可以通过酸性化合物的组成特征定性描述原油总酸值的高低, 如羧酸类化

表 3 O₂ 类化合物缩合度分布 (wt%)Table 3 The degree of ring condensation distribution of O₂-compounds (wt%)

井名	深度 (m)	TAN	-34	-32	-30	-28	-26	-24	-22	-20	-18	-16	-14	-12	-10	-8	-6	-4	-2	0
Baobab-1	1105 ~ 1153	0.35	0.71	0.82	1.08	1.33	1.65	2.01	2.36	2.77	3.82	3.7	4.05	6.36	12.07	21.43	2.56	3.1	6.16	23.59
Mimosa-3	568.7	5.91	0.13	0.23	0.35	0.5	0.71	0.98	1.31	1.79	2.43	3.46	3.46	5.33	8.52	11.57	18.81	25.95	14.99	2.93
Mimosa-4	1195 ~ 1198.5	0.05	0.6	0.65	0.76	0.97	1.24	1.45	1.47	1.66	2.17	2.34	2.88	3.66	5.58	9.01	6.3	9.11	11.47	34.81
	506.3 ~ 516.2	8.29	0.43	0.58	0.73	1.05	1.32	1.7	2.17	2.65	3.32	4.16	5.61	7.38	9.69	14.49	19.43	16.89	6.68	1.4
Prosopis C-1	1139 ~ 1142	0.34	0.25	0.33	0.36	0.46	0.59	0.72	0.91	1.07	1.47	1.85	2.25	3.5	6.69	5.73	9.75	26.8	27.86	8.91
Ronier-1	1057 ~ 1070.8	1.68		0.15	0.23	0.42	0.6	0.81	1.1	1.5	1.97	2.45	3.69	5.83	6.7	11.1	27.43	27.72	8.1	8.1
Ronier-4	1452.8 ~ 1486.4	0.06	0.65	0.82	1.04	1.19	1.57	1.93	1.77	2.18	3.14	3.6	2.95	2.98	5.01	7.18	7.33	10.85	12.02	31.33
Ronier-5	1041 ~ 1044	0.11	0.44	0.54	0.63	0.79	0.99	1.3	1.31	1.55	2.17	2.56	2.31	2.67	5.09	4.7	5.43	18.18	29.36	18.91
Ronier C-1	392.2 ~ 402	5.55	0.46	0.61	0.83	1.13	1.44	1.83	2.35	2.89	3.45	4.31	5.58	7.13	9.2	13.91	19.15	16.74	6.69	1.54
Ronier CN-1	1610.5 ~ 1617.3	0.14	0.8	1	1.25	1.48	1.85	2.21	2.23	2.45	3.21	3.54	4	5.75	10	18.47	7.63	9.19	8.78	14.56
	1773 ~ 1777	0.25	0.57	0.87	1.44	1.69	1.95	3.04	3.26	5.37	6.48	8.26	4.72	6.32	10.5	22.05	3.69	4.61	5.3	9.88
Prosopis C-2	1637 ~ 1640	0.14	0.99	1.27	1.39	1.77	2.35	3.35	3.6	4.87	6.57	8.62	5.46	6.63	11.52	26.99	1.46	1.89	3.04	7.14
	1601 ~ 1608	0.06	0.62	0.97	1.19	1.61	2.05	3.15	3.4	5.1	6.43	8.18	4.67	5.85	10.48	22.09	2.12	2.56	5.39	13.66
Ronier 4-7	1584 ~ 1590	0.07	0	0.63	0	1.11	0	1.81	2.24	5.29	4.04	5.94	4.47	3.01	4.76	6.86	3.45	4.57	9.31	42.51
Ronier 5-1	2247 ~ 2253	0.04	1.42	1.19	1.08	1.43	0	2.74	3.34	7.2	5.31	8.23	3.52	0	5.16	11.06	3.69	5.75	11.64	25.31

表 4 N₁ 类化合物缩合度分布 (wt%)Table 4 The degree of ring condensation distribution of N₁-compounds (wt%)

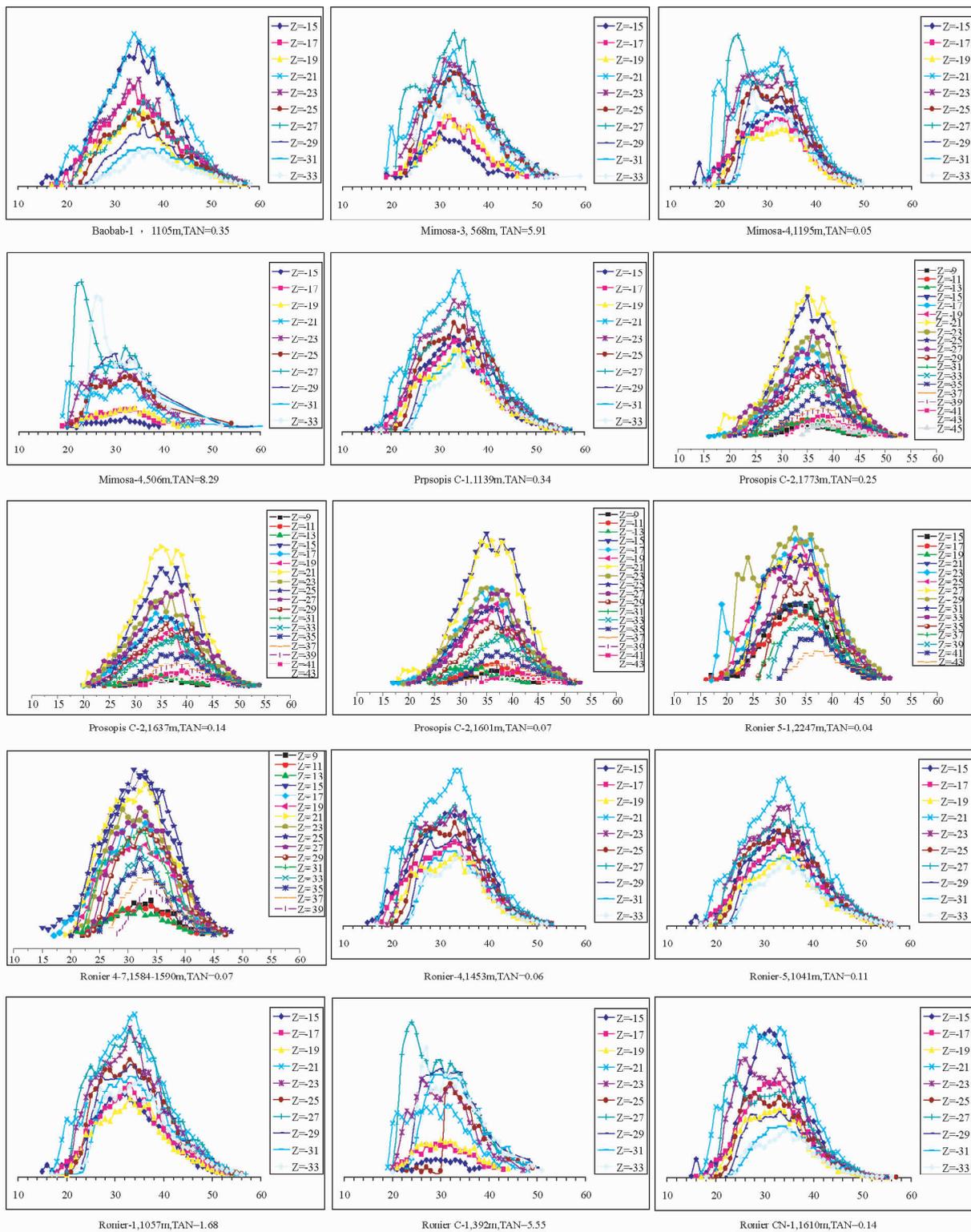
井名	深度 (m)	TAN	-43	-41	-39	-37	-35	-33	-31	-29	-27	-25	-23	-21	-19	-17	-15
Baobab-1	1105 ~ 1153	0.35				1.49	2.38	3.52	4.45	6	9.43	8.41	11.48	17.22	7.78	10.68	15.52
Mimosa-3	568.7	5.91		3.81		4.57	5.88	8.7	8.21	9.82	13.46	9.47	10.82	11.08	5.24	5.22	3.73
Mimosa-4	1195 ~ 1198.5	0.05	0.85	1.28	2.02	2.79	3.78	6.39	6.34	8.13	12.98	8.78	11.07	14.32	5.56	6.57	7.71
	506.3 ~ 516.2	8.29		3.7	5.05	6.75	6.5	12.04	8.74	9.37	14.14	7.58	9.48	8.3	3.57	3.27	1.51
Prosopis C-1	1139 ~ 1142	0.34			2.22	2.86	3.98	5.8	6.32	7.85	11.55	9.41	11.07	14.18	6.99	7.77	7.97
Ronier-1	1057 ~ 1070.8	1.68	1.52	1.94	2.88	3.75	4.61	6.84	7.21	8.19	11.58	8.67	10.26	12.2	5.58	6.48	6.2
Ronier-4	1452.8 ~ 1486.4	0.06	0.83	1.19	1.83	2.53	3.4	5.18	5.72	7.17	10.93	8.57	10.25	14.39	6.18	7.59	10.69
Ronier-5	1041 ~ 1044	0.11	1.01	1.45	2.07	2.8	3.69	5.25	6.1	7.35	10.53	8.9	10.8	13.88	6.36	7.91	9.15
Ronier C-1	392.2 ~ 402	5.55		3.67	4.89	6.29	7.38	10.64	10.09	10.55	14.28	5.12	9.83	8.43	3.82	3.35	1.64
Ronier CN-1	1610.5 ~ 1617.3	0.14		1.45		1.95	2.76	4.23	4.7	6.48	11.12	8.32	11.76	17.02	6.88	9.04	12.93
	1773 ~ 1777	0.25	1.14	1.53	2.3	2.7	3.32	5.21	5	6.36	10.02	7.18	9.43	14.31	6.22	8.16	12.31
Prosopis C-2	1637 ~ 1640	0.14	0.96	1.31	2.09	2.49	3.28	5.29	5.28	6.6	10.73	7.48	9.94	15.49	5.69	7.71	12.7
	1601 ~ 1608	0.06	0.6	0.96	1.56	1.91	2.74	4.26	4.57	5.89	9.25	7.68	9.81	14.88	7.19	9.43	14.67
Ronier 4-7	1584 ~ 1590	0.07	0	1.76	2.68	3.43	3.77	5.98	5.97	7.05	10.45	7.61	9.35	12.96	5.96	7.12	10.42
Ronier 5-1	2247 ~ 2253	0.04	1.66	2.35	3.45	4.35	5.57	7.88	7.76	9.03	12.18	9.03	9.62	10.84	5.75	5.03	5.48

图4 原油 O_2 类化合物碳数分布Fig.4 The carbon number distribution of O_2 -compounds of Bongor oils

合物是石油酸的重要组成部分且具有相对较强酸性, 羧酸含量高的原油肯定具有较高的酸值(Dou *et al.*, 2008; 程顶胜等, 2010a, b; 窦立荣等, 2010)。

不同原油中 8 类杂原子化合物类型的相对丰度存在很大差异, 但总酸值与杂原子类型相对丰度表现出一些规律

性, 总体来看, 高酸值原油中 O_2 类化合物相对丰度较高而 N_1 类化合物相对丰度较低。Bongor 盆地原油高分辨质谱分析表明, 其原油酸值差异很大, O_2 类化合物相对丰度与总酸值存在正相关性, 而 N_1 类化合物则与总酸值负相关, 说明 O_2 类化合物是决定酸值的主要因素, 而 N_1 类化合物对原油

图5 原油 N_1 类化合物碳数分布Fig.5 The carbon number distribution of N_1 -compounds of Bongor oils

酸值没有贡献(图6、图7)。除 O_2 和 N_1 类化合物外, O_1 类化合物在部分样品中的含量也比较高,其分子氢亏损最大 Z 值为 -6 , 对应于酚类化合物, O_1 类化合物含量较高的原油

大多数酸值较低,但其相对含量与总酸值之间呈指数负相关性(图8)。原油二苯并咪唑与咪唑的比值与酸值具有良好的线性正相关(图9)。

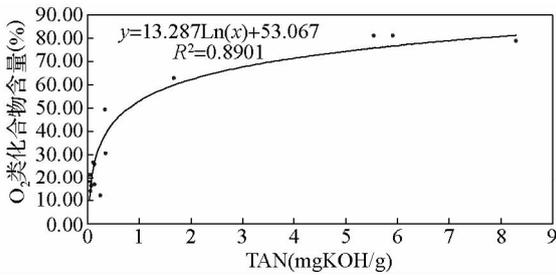
图6 Bongor 原油 O₂ 类化合物含量与酸值的关系

Fig. 6 The relationship between the content of O₂-compounds of Bongor oils and TANs

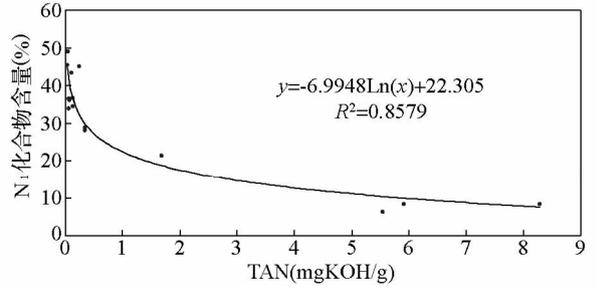
图7 Bongor 原油 N₁ 类化合物含量与酸值的关系

Fig. 7 The relationship between the content of N₁-compounds of Bongor oils and TANs

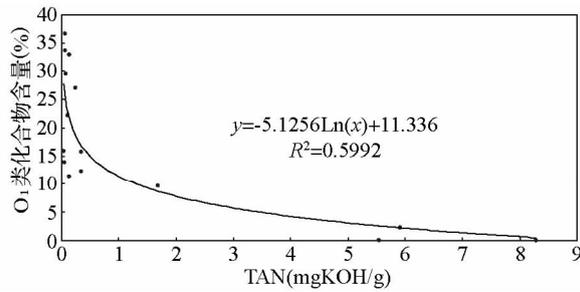
图8 Bongor 原油 O₁ 类化合物含量与酸值的关系

Fig. 8 The relationship between the content of O₁-compounds of Bongor oils and TANs

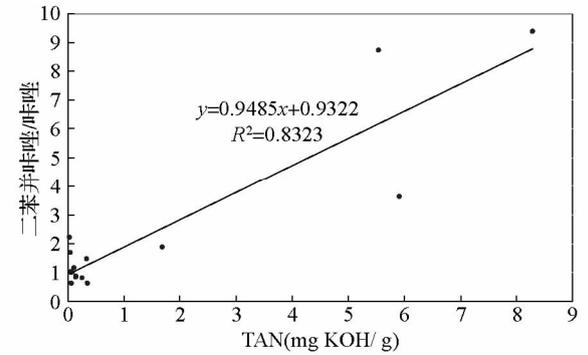


图9 Bongor 原油二苯并咪唑对咪唑的比值与酸值的关系

Fig. 9 The relationship between the ratio of dibenzocarbazole to carbazole of Bongor oils and TANs

25-降藿烷系列是藿烷被生物降解后新生成化合物,包括 C₂₆ 和 C₂₈ ~ C₃₄-17 α (H), 21 β (H) 和 17 β (H), 21 α (H)-25-降藿烷系列。Bongor 盆地不同酸值原油中,部分原油检测出 25-降藿烷(图 10)。按照 Peters and Moldowan(1993)生物降解级别的划分标准,表明该区部分原油经历了严重的生物降解。图 10 所示,高酸值原油都具有较高丰度的 25-降藿烷化合物,如:Mimosa-3 (568.7m)、Ronier C-1 (736.5m)、Ronier-3 (1070~1076m)原油均具有较高丰度的 25-降藿烷。显示生物降解作用是高酸值原油形成的直接诱因,图 11 为原油重度与酸值的负指数相关性,原油重度越小,酸值越高,进一步证明生物降解作用是造成原油高酸值的直接因素。

3.5 高酸值油藏地质成因分析

Bongor 盆地早白垩世经历了早期的裂陷到晚期的拗陷阶段的演化,沉积了巨厚的早白垩纪地层,而多幕断陷活动则形成了多套优质烃源岩及储盖组合。由于后期盆地的反转剥蚀和高地温梯度,使现今成熟深度变浅,一般在 1250~1950m,其生油窗对应于盆地裂谷期快速沉积的 Neocomian-晚 Aptian 阶段,大量油气生成持续到第三纪(上白垩统抬升厚度大于 700m 的地方除外)(窦立荣等, 2011)。

构造反转加强了背斜圈闭的形成,并使得主力勘探目的层系的埋深变浅,改善了主力勘探目的层系的可勘探性。根

据地层剥蚀厚度分析,Bongor 盆地地层平均剥蚀厚度多达 1000m 以上,构造反转使得主力勘探目的层系,特别是 M 组、P 组的埋深大大变浅,从而使勘探的可能性和经济性大大提高。拉张环境中形成幅度及规模较小但相对完整的背斜和构造圈闭,由于后期反转作用,而使得构造闭合面积和幅度加大,更容易形成较大规模的油气聚集,这也是 Bongor 盆地较大规模的背斜圈闭比较发育的重要原因(图 12)。

但是构造反转作用破坏了区域盖层,特别使区域盖层 R 组泥岩局部或全部被剥蚀,从而直接破坏了上部成藏组合中已形成的油气藏。据统计,在 R 组泥岩超过 70m 且埋深超过 900m 的区域,则上部成藏组合未受破坏,仍可聚集形成正常原油油藏;在 R 组泥岩不足 70m 或埋深小于 900m 的区域,则上部成藏组合遭受破坏,通常形成高酸值稠油油藏;如果 R 组泥岩遭受全部剥蚀,则上部成藏组合遭受彻底破坏,油藏被逸散殆尽,如 Naramay 构造。因此,构造反转造成上部成藏组合遭受破坏,油藏发生生物降解,而形成高酸值油藏。

4 结论

通过 ESI FT-ICR MS 分析手段,系统地研究了 Bongor 盆

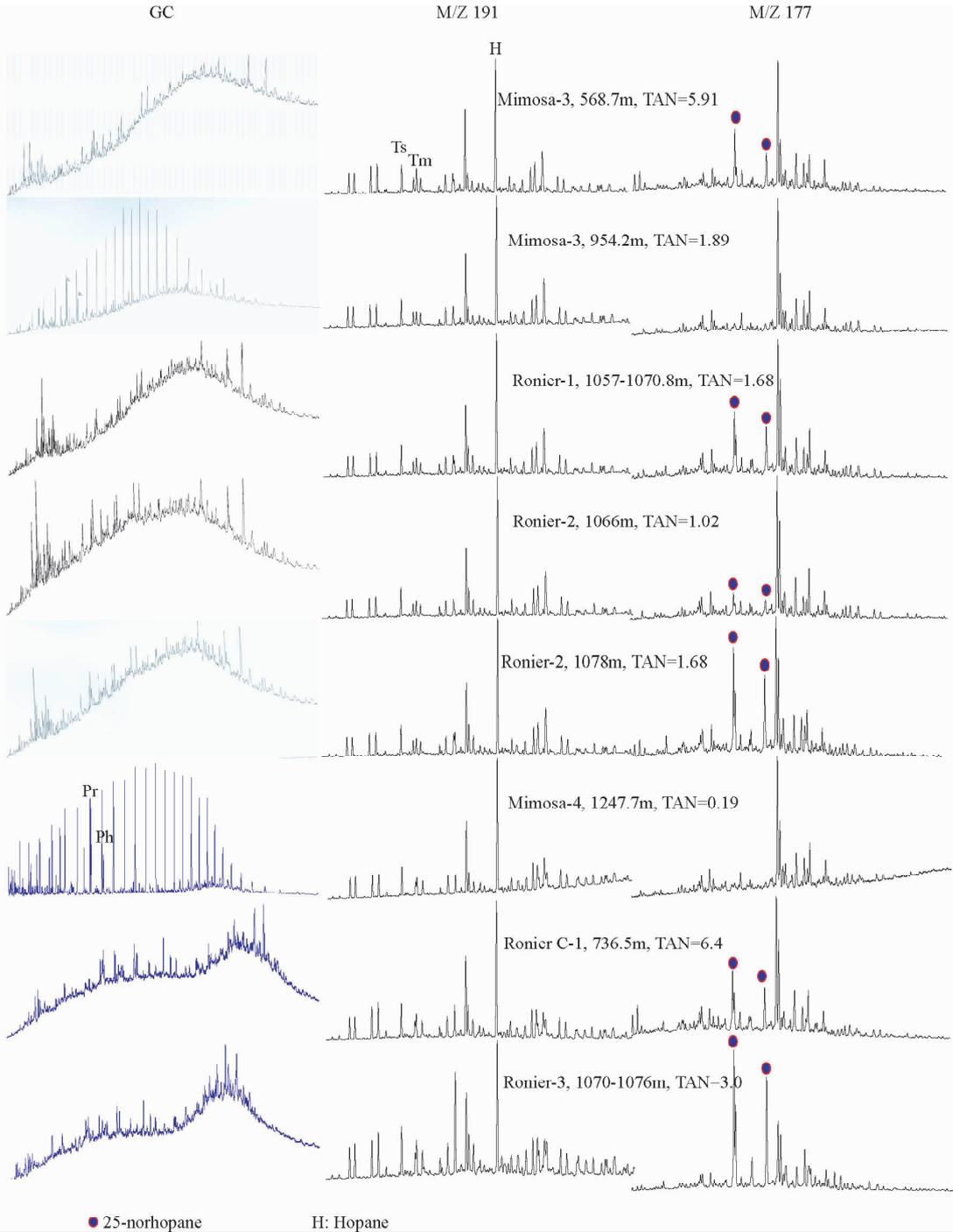


图 10 不同酸值原油饱和烃谱及藿烷和 25-降藿烷系列指纹对比图

Fig. 10 The GC and 25-norhopanes finger prints of saturated HC with various TANs

地高酸值原油中石油酸的组成,并分别从地球化学和地质演化的角度探讨了高酸值油藏的成因,取得了如下的认识:

(1) Bongor 盆地原油中石油酸和非碱性氮化物分子中主要杂原子类型有 N_1 、 O_1 、 O_2 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 O_3 和 O_4 等,对应的化合物类型主要是卟啉类非碱性氮化物、酚类、羧酸、含氮酚类、含氮羧酸、羟基羧酸和二元羧酸。其中 N_1 和 O_2 是相对丰度最高的化合物类型,多数原油中含有酚类化合物,但其

含量在不同原油中差异很大。高酸值原油 O_2 类化合物相对丰富,羧酸含量对酸值高低起主要决定作用。

(2) 生物降解原油酸值一般较高,酸性化合物组成以环烷酸为主,1~6 环烷酸相对丰度较高,但不同降解程度原油中环烷酸组成仍有很大差异。随着降解程度的增加,环烷酸与脂肪酸的相对含量比值增大,一元羧酸类化合物在酸性组分中的相对含量增加,环烷酸中多环环烷酸相对含量增

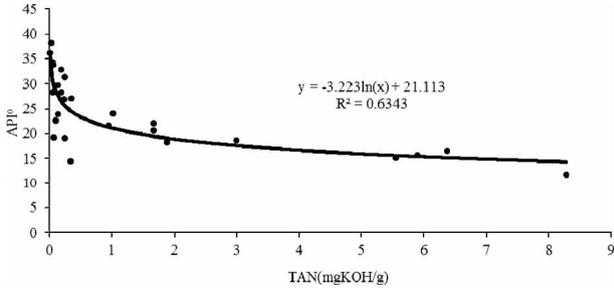


图 11 Bongor 原油重度与酸值的关系

Fig. 11 The relationship between API° of Bongor oils and TANs

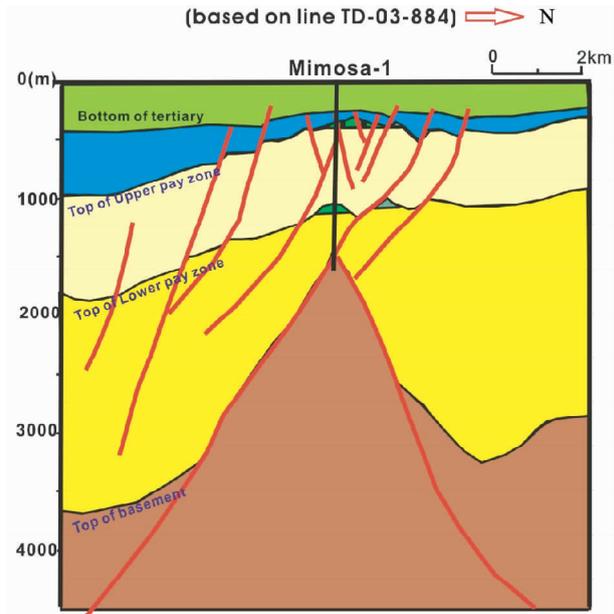


图 12 Mimosa 构造油藏横剖面图

Fig. 12 The reservoir profile of Mimosa structure

加, 2~3 环烷酸成为相对丰度最高的羧酸类化合物。非碱性氮化物在生物降解过程中分子缩合度增大, 苯并咪唑、二苯并咪唑类化合物相对分子质量分布与生物降解程度呈现较好的相关性, 随降解程度增加, 其平均分子量减小, 即烷基侧链变短。

总之, Bongor 盆地是强反转被动陆内裂谷盆地, 强反转作用导致早白垩纪地层抬升剥蚀, 浅部油藏遭受强烈的生物降解作用而形成高酸值油藏, 酸值的主要贡献来自原油环烷酸。

致谢 质谱分析数据由中国石油大学(北京)史权提供; 匿名评审专家对本文初稿提出了宝贵的意见和建议; 在此一并表示衷心的感谢!

References

Barrow MP, McDonnell LA, Feng XD *et al.* 2003. Determination of the

nature of naphthenic acids present in crude oils using nanospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: The continued battle against corrosion. *Anal. Chem.*, 75 (4): 860 - 866

Cheng DS, Dou LR, Li YY and Li Z. 2006. Component and distribution of organic acid oil with high TAN, M Basin, Sudan. *Petroleum Exploration and Development*, 33(6): 762 - 765 (in Chinese with English abstract)

Cheng DS, Dou LR, Wan LK and Shi Q. 2010a. Formation mechanism analysis of Sudan high acidity oils by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Acta Petrologica Sinica*, 26(4): 1303 - 1312 (in Chinese with English abstract)

Cheng DS, Dou LR, Shi BQ, Ma LQ, Xiao KY and Li Z. 2010b. Origin of high acidity oils in the Palogue oilfield, Melut Basin, Sudan. *Petroleum Exploration and Development*, 37(5): 568 - 572, 622 (in Chinese with English abstract)

Dou LR, Cheng DS, Li MW, Xiao KY, Shi BQ and Li Z. 2008. Unusual high acidity oils from the Great Palogue Field, Melut Basin, Sudan. *Organic Geochemistry*, 39(2): 210 - 231

Dou LR, Li MW, Cheng DS *et al.* 2010. Origins and Distribution of High-TAN Oil Accumulations. Beijing: Geological Publishing House, 121 - 147 (in Chinese)

Dou LR, Xiao KY, Hu Y, Song HR, Cheng DS and Du YB. 2011. Petroleum geology and a model of hydrocarbon accumulations in the Bongor Basin, the Republic of Chad. *Acta Petrologica Sinica*, 32(3): 379 - 386 (in Chinese with English abstract)

Genik GJ. 1992. Regional framework, structural and petroleum aspects of rift basins in Niger, Chad and the Central African Republic (C. A. R.). *Tectonophysics*, 213(1-2): 169 - 185

Hughey CA, Galasso SA and Zumberge JE. 2007. Detailed compositional comparison of acidic NSO compounds in biodegraded reservoir and surface crude oils by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel*, 86(5-6): 758 - 768

Kim S, Stanford LA, Rodgers RP *et al.* 2005. Microbial alteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 36(8): 1117 - 1134

Peters KE and Moldowan JM. 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New York: Prentice Hall, Inc.

Qian KN, Robbins WK, Hughey CA *et al.* 2001. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 15(6): 1505 - 1511

Shi Q, Hou DJ, Lu XQ *et al.* 2007. Detailed molecular characterization of naphthenic acids in Liaohe crude oils by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of Instrumental Analysis*, 26(Suppl. 1): 317 - 320 (in Chinese with English abstract)

Shi Q, Zhao SQ, Xu CM and Hou DJ. 2008a. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and its application in petroleum analysis. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 29(6): 367 - 368 (in Chinese with English abstract)

Shi Q, Deng ZY, Zhang YH *et al.* 2008b. Data processing of high-resolution mass spectra for crude oil and its distillations. *Journal of Instrumental Analysis*, 27(Suppl. 1): 246 - 248 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

程顶胜, 窦立荣, 黎颖英, 李志. 2006. 苏丹 M 盆地高酸值原油有机

- 酸的组成与分布. 石油勘探与开发, 33(6): 762-765
- 程顶胜, 窦立荣, 万仑坤, 史权. 2010a. 应用高分辨率质谱分析苏丹高酸值原油成因. 岩石学报, 26(4): 1303-1312
- 程顶胜, 窦立荣, 史卜庆, 马陆琴, 肖坤叶, 李志. 2010b. 苏丹 Melut 盆地 Palogue 油田高酸值原油成因. 石油勘探与开发, 37(5): 568-572, 622
- 窦立荣, 黎茂稳, 程顶胜等. 2010. 高酸值油藏的形成与分布. 北京: 地质出版社, 121-147
- 窦立荣, 肖坤叶, 胡勇, 宋红日, 程顶胜, 杜业波. 2011. 乍得 Bongor 盆地石油地质特征及成藏模式. 石油学报, 32(3): 379-386
- 史权, 侯读杰, 陆小泉等. 2007. 负离子电喷雾-傅里叶变换离子回旋共振质谱分析辽河原油中的环烷酸. 分析测试学报, 26(S1): 317-320
- 史权, 赵锁奇, 徐春明, 侯读杰. 2008a. 傅立叶变换离子回旋共振质谱仪在石油组成分析中的应用. 质谱学报, 29(6): 367-368
- 史权, 董智勇, 张亚和等. 2008b. 石油组分高分辨质谱的数据处理. 分析测试学报, 27(S1): 246-248