

文章编号: 1000-055X(2001)01-0150-06

塔北地区三叠系油藏原油中性含氮化合物 和烷基苯酚的运移分馏作用^①

张 敏¹ 龙长河² 张 俊¹ 张春明¹ 胡伯良¹

1(江汉石油学院地球化学研究中心 湖北荆州 434102)

2(北田石油勘探开发有限公司 河北唐山 063200)

摘 要 塔北地区三叠系油藏原油中性含氮化合物和烷基苯酚自南向北存在着运移分馏作用,表现为中性含氮化合物的绝对浓度由高变低,屏蔽型化合物相对富集而部分屏蔽型化合物和裸露型化合物相对贫瘠,1,8-DMCA/1,7-DMCA,1,8-DMCA/2,7-DMCA,1,8-DMCA/部分屏蔽化合物,1,8-DMCA/裸露化合物的比值由小变大,而 a/H_c 的比值则由大变小,烷基苯酚化合物 2-MPH/3-MPH 和 2,6-DMPH/2,3-DMPH 的比值亦由小变大。此外同一构造带原油自西向东,从下而上中性含氮化合物同样存在着运移分馏效应。研究还表明塔北地区三叠系原油横向上自南向北,从吉拉克地区向桑塔木断垒和轮南断垒带方向运移,而侧向上原油从下而上,自西至东进行了运移和调整。

关键词 中性含氮化合物 烷基苯酚 运移分馏作用 原油 塔北地区

第一作者简介 张敏 男 1962 年出生 副教授(博士) 有机地球化学和石油地质

中图分类号 TE122 P593 **文献标识码** A

1 引言

近年来,随着油藏地球化学研究工作不断深入^[1~5],人们对于油藏流体中烷基苯酚和中性含氮化合物的分布规律、绝对浓度和相对比值变化所蕴藏的地质—地球化学信息日益关注^[6~10]。由于中性含氮化合物(本文指吡啶化合物和苯并吡啶化合物)自身立体结构特点以及在储层中与岩石抑或固相有机质之间的相互作用,使得中性含氮化合物的绝对浓度与异构体之间的相对比值可以作为石油二次运移的有指标^[1,10]。最近的研究成果还表明烃源岩中干酪根的类型及有机质热演化程度对中性含氮化合物有一定的影响^[11,12],但是对于成因类型相同,热演化程度相似的原油而言,中性含氮化合物仍然不失为一种有效的运移参数。相比较而言,油藏流体中烷基苯酚的研究程度远不及中性含氮化合物,已有的文献资料主要集中在烷基苯酚的分离和分析技术以及烷基苯酚在原油和地层水中的分配行为^[13~16],有关烷基苯酚化合物在油气勘探开发中的应用前景有待进一步开发和利用。在国家九五科技攻关和中国石油天然气集团公司中青年创新基金项目研究中,作者不仅对原油中烷基苯酚和中性含氮化合物的分离和分析技术进行了攻关,而且就这两类化合物在石油二次运移过程中的地球化

学行为进行了开拓性研究,取得了一些新认识和新见解。本文仅以塔北地区三叠系油藏为例,阐述原油中性含氮化合物和烷基苯酚在石油二次运移过程中的分馏作用及其地质意义,希望该项成果能裨益于塔里木盆地的油气勘探实践。

2 样品与实验

2.1 样品

本次研究的 12 个原油样品分别采自塔里木盆地塔北地区的轮南断垒带、桑塔木断垒带和解放渠东—吉拉克构造带三叠系油藏中。该油藏分 T_1 、 T_{II} 、 T_{III} 三个油组,其中轮南断垒带和桑塔木断垒带以 T_1 、 T_{III} 油组为主,而解放渠东—吉拉克构造带则以 T_1 、 T_{II} 油组为主。目前,三叠系油藏是塔北地区主要产层,原油物性变化大,既有凝析油又有重质油,但是最新的研究结果表明,塔北地区三叠系油藏原油具有相同的成因,其烃源岩均为寒武系—奥陶系海相碳酸盐岩^②。

2.2 实验

烷基苯酚和中性含氮化合物分离所用分离柱为英国 IST 公司生产的 3 ml C_{18} 固相萃取柱,内填有 C_{18} 非极性吸附剂,所用试剂为优质纯正己烷和重蒸三氯甲烷。具体分离步骤参见文献^[16]。

① 中国石油天然气集团公司中青年创新基金项目和九五重点科技攻关项目(96-111-01-03-06)

② 赵孟军等.塔里木盆地油气/源岩对比.1998.

烷基苯酚和中性含氮化合物进行色谱—质谱分析。色谱条件:美国 HP-6890 气相色谱仪,色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。升温条件:始温 35℃(恒温 5 min)后以 2℃/min 升至 120℃。然后以 4℃/min 升至 310℃,恒温 13 min。采用不同分流进样,进样器温度为 290℃。载气为氮气,流量为 1 ml/min。质谱条件:美国 HP-5973 质谱仪电离方式 EI,电子轰击离子源 70 eV,采用多离子方式检测(MID)。中性含氮化合物鉴定结果参考文献[10],烷基苯酚化合物的鉴定结合参考文献[16]

3 结果与讨论

3.1 原油中性含氮化合物绝对浓度的变化

图 1 展示了塔北三叠系 T_{III} 油组原油中性含氮化合物绝对浓度在平面上变化趋势,由于解放渠东—吉拉克地区在 T_{III} 油组中没有获得工业性油流,因此 T_{III} 油组原油仅取自桑塔木断垒带和轮南断垒带。总体而言,从南向北,桑塔木断垒带上原油苯并[a]呋唑和苯并[c]呋唑的浓度、呋唑、甲基呋唑和二甲基呋唑的浓度明显高于轮南断垒带原油,例如 LN44 井 T_{III} 油组原油中 [a] + [c] CA 呋唑、MCA(甲基呋唑)和 DMCA(二甲基呋唑)的丰度分别为 1.80 μg/g 油、2.10 μg/g 油 6.

57 $\mu\text{g/g}$ 油和 13.43 $\mu\text{g/g}$ 油,而 LN1 井 T_{III} 油组原油上述参数则为 0.49 $\mu\text{g/g}$ 油、0.93 $\mu\text{g/g}$ 油、4.39 $\mu\text{g/g}$ 油和 1.02 $\mu\text{g/g}$ 油,两者原油绝对浓度上存着由大变小之趋势。桑塔木断垒带 LN23 井和 LN14 井 T_{III} 油组原油中性含氮化合物的绝对浓度同样高于 LN2 井原油,看来塔北地区自南至北三叠系 T_{III} 油组原油中含氮化合物绝对浓度确实存在由高向低变化的趋势。对于同一断垒带上原油而言,从西向东,轮南断垒带上 LN1 井原油中性含氮化合物绝对含量最高, LN2 井次之,最东端的 LN4 井因原油中性含氮化合物含量低而未被检测。桑塔木断垒带 T_{III} 油组原油自西向东同样存在着这样的运移分馏效应,西端 LN44 井原油最高;中端 LN23 井次之, LN23 井原油 [a] + [c] CA、MCA、DMCA 丰度分别为 2.17 $\mu\text{g/g}$ 油、1.15 $\mu\text{g/g}$ 油、3.61 $\mu\text{g/g}$ 油、5.35 $\mu\text{g/g}$ 油,而东端 LN14 井原油最低,分别为 0.20 $\mu\text{g/g}$ 油、0.14 $\mu\text{g/g}$ 油、0.85 $\mu\text{g/g}$ 油和 4.62 $\mu\text{g/g}$ 油。

为了探讨原油中性含氮化合物在垂向上的变化情况,笔者对桑塔木断垒带三叠系油藏进行了系统地剖析,分析了 T_I 、 T_{II} 、 T_{III} 三个油组原油样品,并将其变化特征归纳在图 2 上。同一口井来说, LN39 井 T_{II} 油组原油 $[a] + [c]$ 、CA、MCA、DMCA 的绝对浓度大于

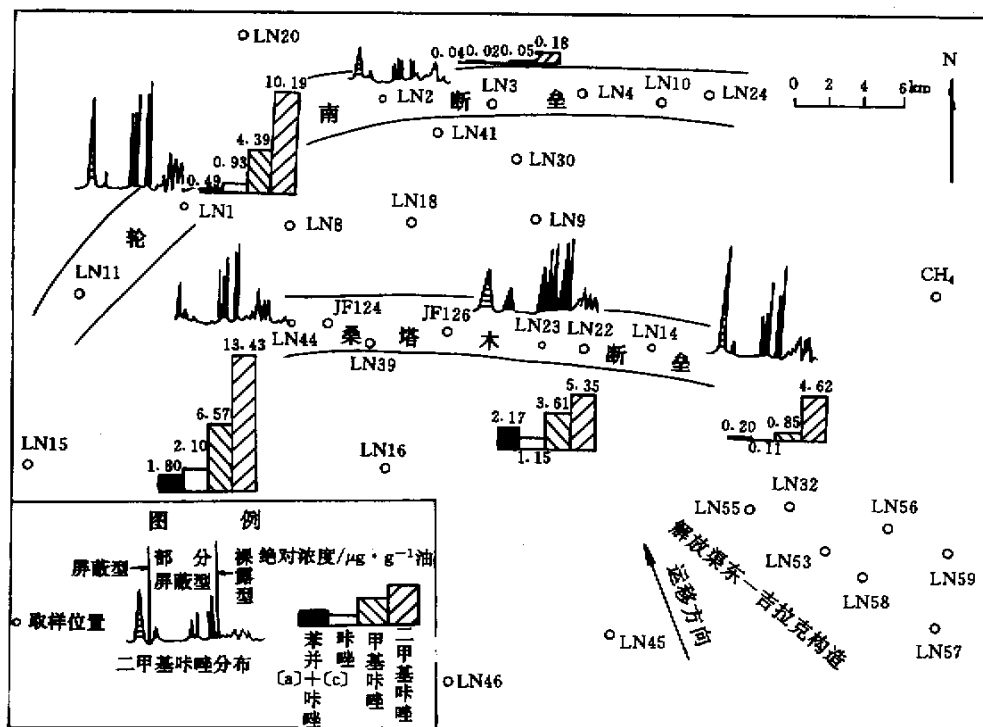
图 1 塔北地区 T_{III} 油组原油中性含氮化合物分布特征和绝对浓度的变化

Fig.1 Distribution and concentration of neutral nitrogen compounds of crude oils from T_{III} oil leg ,Tabei field

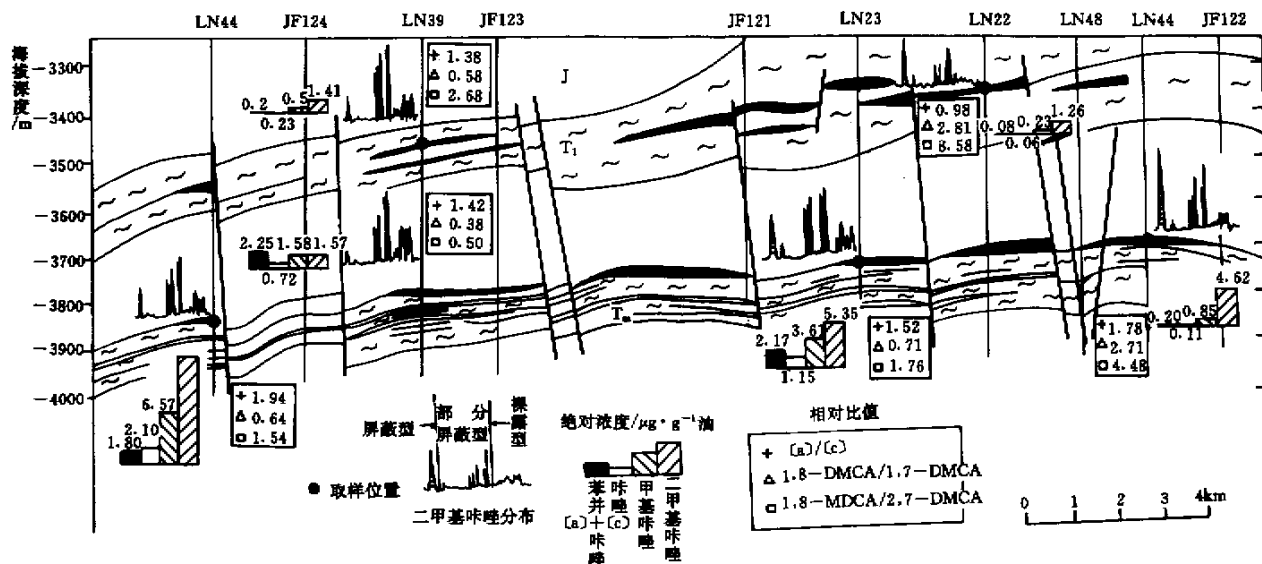


图 2 桑塔木断垒带三叠系油藏原油中性含氮化合物分布特征和相对比值的变化

Fig. 2 Distribution and parameters of neutral nitrogen compounds of crude oils from Tertiary reservoirs, Sangtamu fault uplift

T_I 油组原油, 前者的丰度分别为 $2.25 \mu\text{g/g}$ 油、 $0.72 \mu\text{g/g}$ 油、 $1.58 \mu\text{g/g}$ 油、 $1.57 \mu\text{g/g}$ 油, 而后的丰度则为 $0.21 \mu\text{g/g}$ 油、 $0.13 \mu\text{g/g}$ 油、 $0.49 \mu\text{g/g}$ 油和 $1.41 \mu\text{g/g}$ 油, 两者之间的变化趋势是显而易见。同一井区而言, LN22 井 T_I 油组原油中性含氮化合物的绝对浓度均低于 LN23 井和 LN14 井, 由此可见, 塔北地区三叠系油藏内部不同油组之间原油中性含氮化合物的绝对浓度亦存在着明显的运移分馏作用, 深层原油的浓度大于浅层原油浓度, 因此原油有自下 (T_{III} 油组) 而上 (T_I 油组) 的运移趋势。

3.2 原油中性含氮化合物分布特殊性征和相对比值的变化

为了更加直观地反映这种变化规律, 我们将塔北地区三叠系原油二甲基咪唑所有异构体相对丰度的变化特征编绘在图 1 和图 3 之中。图 1 表征了塔北地区 T_{III} 油组原油二甲基咪唑异构体之间的分布规律。从南向北, 桑塔木断垒带上原油二甲基咪唑屏蔽型化合物含量相对较低, 而裸露型和部分屏蔽型化合物含量相对较高, 相反轮南断垒带上原油二甲基咪唑屏蔽型化合物富集, 而裸露型和部分屏蔽型化合物含量贫乏。换言之, 轮南断垒带上原油运移的距离要远于桑塔木断垒带上原油, 这种结论与该地区原油绝对浓度的变化特征相一致。同一构造带上原油自西而东二甲基咪唑化合物的变化趋势与绝对浓度的变化规律相同, 两者可以相互佐证。此外, 塔北地区 T_I 、 T_{II} 油组原油二甲基咪唑异构体的分布特征如图 3 所示, 总体而言, 从

吉拉克、解放渠东到桑塔木和轮南, 原油中二甲基咪唑化合物屏蔽型化合物相对含量由低变高, 而裸露型化合物和部分屏蔽型化合物的相对含量则由小变大, 这种变化特征与 T_{III} 油组原油的变化相同, 暗示在塔北地区的南端吉拉克地区存在着一个石油注入方向, 随后石油自南向北运移。在垂向上, 桑塔木断垒带上 T_I 、 T_{II} 、 T_{III} 油组原油二甲基咪唑异构体之间的运移分馏作用也十分明显, 如图 2 所示, 不再赘述。

为了量化地揭示原油中性含氮化合物的变化规律, 我们计算了有关参数。苯并 [a] 咪唑与苯并 [c] 咪唑的比值随着运移距离的增加而减小。吉拉克地区 T_{III} 油组没有工业性原油, T_{II} 油组原油 [a]/[c] 比值在整个塔北地区原油中最高, 该值大于 2.0 表示这些原油运移距离较短, 离油源岩区近, 相反桑塔木断垒带上 T_I 、 T_{III} 油组原油 [a]/[c] 比值高于轮南断垒带上 T_I 、 T_{III} 油组原油, 前者比值变化在 0.98 ~ 1.38 和 1.52 ~ 1.94 之间, 而后者则变化在 0.71 和 1.19 ~ 1.25 之间, 两者存在着逐渐降低的趋势。从南向北, 以 LN58 (T_{II})、LN14 (T_{II})、LN2 (T_{II}) 井为例, 1,8-DMCA/1,7-DMCA, 1,8-DMCA/2,7-DMCA, 1,8-DMCA/部分屏蔽化合物, 1,8-DMCA/裸露型化合物四个比值亦有规律地变化。LN58 井原油上述参数值最低, 分别为 0.89, 1.52, 0.26 和 0.55; LN14 井原油这些参数有所增加, 他们是 2.12, 4.48, 0.42 和 1.65; 而 LN2 井原油上述参数为最高值, 分别是 4.28, 6.59, 0.67 和 3.05。已有的研究成果表明, 随着石油运移距离的增加, 上述

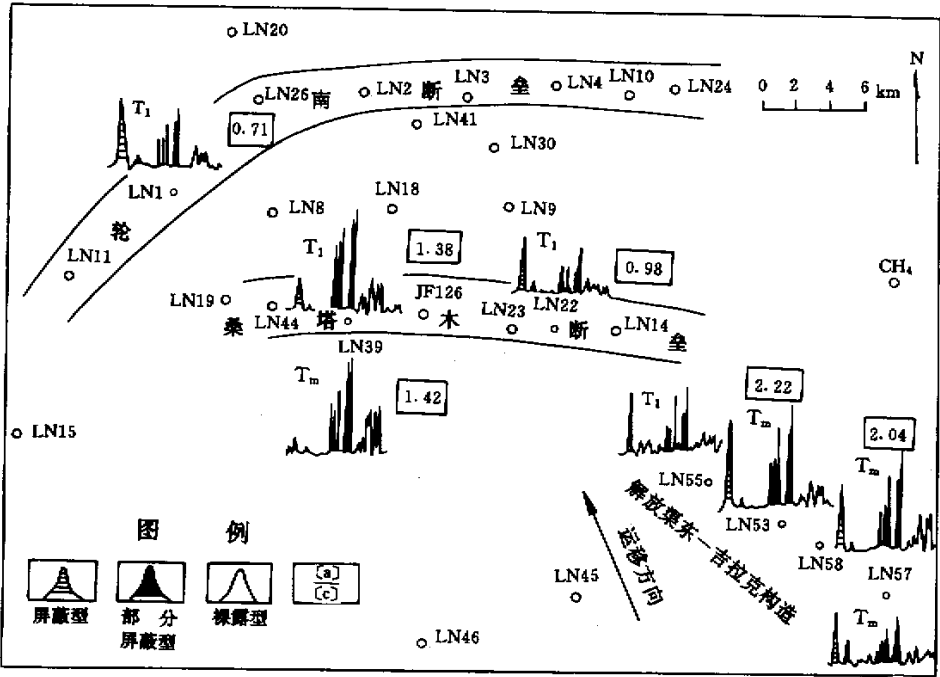


图 3 塔北地区 T_I 、 T_{II} 油组原油中性含氮化合物分布特征和相对比值的变化

Fig.3 Distribution and parameters of neutral nitrogen compounds of crude oils from T_I 、 T_{II} oil legs ,Tabei field

参数将逐渐增大,换言之,塔北地区三叠系原油自南向北即从吉拉克地区向桑木断垒进而向轮南断垒带上运移,原油中性含氮化合物异构体之间的运移分馏效应是显著的。

对于同一构造带不同井原油而言,自西向东原油中上述四个比值均有逐渐增加之趋势。例如轮南断垒带 LN1 井和 LN2 井,西端 LN1 井(T_{III})原油 1,8-DMCA/1,7-DMCA,1,8-DMCA/2,7-DMCA,1,8-DMCA/部分屏蔽型化合物,1,8-DMCA/裸露型化合物的比值分别为 0.95,3.24,0.20 和 0.87,而向东的 LN2 井(T_{III})原油上述参数增加到 4.28,6.59,0.67 和 3.05。桑塔木断垒带上 T_I 、 T_{III} 油组原油上述参数同样存在着这样的变化规律(见图 1),例如西端的 LN39 井(T_I)原油上述参数分别为 0.58,2.68,0.12 和 0.55,而东端的 LN22 井(T_I)原油这些比值增加到 2.81,8.58,0.54 和 4.54, LN44 井(T_{III})原油与 LN14 井(T_{III})原油上述参数的变化趋势与 T_I 油组原油相似,由此可见,在同一构造带上三叠系原油存在着自西向东的调整与运移过程。此外,对于同一口井不同层段原油来说,从 T_I 油组到 T_{II} 油组和 T_{III} 油组,原油中性氮化合物的运移分馏作用也是明显的,上述参数值将逐渐增加,例如, LN1 井(T_{III})原油上述参数分别为 0.95,3.24,0.20 和 0.87 而 LN1

井(T_I)原油这些数值则增大为 3.25,8.65,0.67 和 3.30 说明同井原油垂向运移的存在。综上所述,基于原油中性含氮化合物异构体之间的相互关系,结合油田实际资料,证实了塔北地区三叠系原油中性含氮化合物确实存在着运移分馏效应,并进而推断研究区石油运移的方向和可能路径。横向上,塔北地区三叠系原油的注入方向在吉拉克地区,这就是说石油自吉拉克地区向桑塔木断垒带和轮南断垒带方向运移,横向运移的主要路径为不整合面和输导层自身。侧向上石油以垂向运移为主,从 T_{III} 油组向 T_I 油组运移,且运移主要路径为断层。此外, T_{III} 油组原油还存在着自西向东运移和调整过程,这与“八五”期间研究成果相吻合①。

3.3 原油烷基苯酚化合物相对比值的变化

烷基苯酚化合物中的羟基(—OH)与中性氮化合物中的氮(—N)具有相似的立体化学行为,随着运移距离的增加,屏蔽型化合物(如 2,6-二甲基苯酚)含量增加,而部分屏蔽型化合物(如 2,3-二甲基苯酚)和裸露型化合物(如 3,4-二甲基苯酚)含量则相对降低,为此我们选择了 2-甲基苯酚/3-甲基苯酚,2,6-二甲基苯酚/2,3-二甲基苯酚的比值作为运移参数,尽管有些原

① 贾承造等,塔里木盆地油气藏形成条件及油气富集规律,1995

油中尚未检测烷基苯酚化合物,但从现有的资料来看,上述参数仍不失为一项有效的运移指标。

原油中性含氮化合物的研究表明,塔北地区三叠系原油自南向北存在着运移分馏效应,烷基苯酚化合物的研究结果与之相同,吉拉克地区原油 2-MPH/3-MPH、2,6-DMPH/2,3-DMPH 的比值最低,分别为 0.55 和 0.12,而桑塔木断垒带上原油上述参数分别在 0.66 ~ 1.04 和 0.30 ~ 0.64 之间,明显高于吉拉克地区原油,而轮南断垒带上原油上述比值最高,为 0.91 和 2.08,这就是说从南到北,原油中烷基苯酚化合物 2-MPH/3-MPH 和 2,6-DMPH/2,3-DMPH 的比值由低变高,表明石油是自吉拉克地区向桑塔木断垒带和轮南断垒带方向运移。

4 结论

(1) 塔北地区三叠系原油中性含氮化合物自南至北存在着明显的运移分馏效应,主要表现为中性含氮化合物绝对浓度由大变小,屏蔽型化合物相对富集而部分屏蔽型化合物和裸露型化合物含量相对贫瘠,苯并[a]吡啶/苯并[c]吡啶的比值则由高变低。

(2) 桑塔木断垒带和轮南断垒带上原油中性含氮化合物自西向东,从下而上同样存在着运移分馏作用。

(3) 塔北地区三叠系原油烷基苯酚化合物 2-MPH/3-MPH 和 2,6-DMPH/2,3-DMPH 的比值自南向北有逐渐增大之趋势,表明原油烷基苯酚化合物随运移的距离的增加而发生的运移分馏作用。

(4) 基于原油中性含氮化合物和烷基苯酚的运移分馏作用,指出塔北地区三叠系原油的注入方向在吉拉克地区,横向上,石油从南向北,从吉拉克地区向桑塔木断垒带和轮南断垒带方向运移,侧向上,石油以垂向运移为主,从下而上,从 T_{III} 油组向 T_{II}、T_I 油组方向运移。此外,在同一构造带上,原油有自西向东的运移和调整过程。

参 考 文 献

- Cubitt J M, England W A. The Geochemistry of Reservoirs [A]. Geological Society Special Publication, 86, 1995
- Wilhelms A, Horstad I, Karlens D. Sequential extraction—a useful tool for reservoir geochemistry [J]. Org. Geochem., 1996, 24(12): 157 ~ 1172
- Holba A G, Dzou L P, Hickey J J, et al. Reservoir geochemistry of South Pass 61 Field, Gulf of Mexico: compositional heterogeneities reflecting filling history and biodegradation [J]. Org. Geochem., 1996, 24(12): 1179 ~ 1189
- Horstad I, Larter S R. Petroleum migration, alteration, and remigration within Troll Field, Norwegian North Sea [J]. AAPG, 1997, 81(2): 222 ~ 248
- 张敏, 林壬子, 梅博文著. 油藏地球化学——塔里木盆地库车含油气系统研究 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1997
- Wilhelms A, Patience P I, Larter S R, et al. Nitrogen functionality distributions in asphaltenes isolated from several oils from different source rock types [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 3745 ~ 3750
- Chen M. Response of pyrolic and phenolic compounds to petroleum migration and in-reservoir processes [D]. Ph. D thesis, University of Newcastle, 1995
- Larter S R, Aplin A C, Bennett B, et al. An assessment of vertical migration mechanisms in mudstone rich basins using organic geochemistry, 18th International Meeting on Organic Geochemistry (Abstracts), 1997, 13 ~ 14
- Maowen Li, Huanxin Yao, Martin G. et al. Geochemical constraints on petroleum secondary migration models: Revisit the Rimbey-Meadowbrook Reef Trend in WCSB, 18th International Meeting on Organic Geochemistry (Abstracts), 1997, 15 ~ 16
- 张敏, 梅博文, 向廷生. 原油中的吡啶类化合物 [J]. 科学通报, 1997, 42(22): 2411 ~ 2414
- Harrison E, Telnaes N, Wilhelms A, et al. Maturity controls on carbazole distributions in coals and source rocks, 18th International Meeting on Organic Geochemistry (Abstracts), 1997, 235 ~ 236
- Heather Clegg, Heinz Wilkes, Demetrio, et al. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico, 18th International Meeting on Organic Geochemistry (Abstracts), 1997, 379 ~ 380
- Bennet B, Bowler B F J, Larter S R. Determination of C₀-C₃ alkylphenols in crude oils and water [J]. Anal. Chem., 1996, 68(20): 3697 ~ 3702
- Bennet B, Larter S R. Partition behaviour of alkylphenols in crude oil/brine systems under subsurface conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(20): 4393 ~ 4402
- Dale J D, Shock E L, Macleod G, et al. Standard partial model properties of aqueous alkylphenols at high pressures and temperatures [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(19): 4017 ~ 4024
- 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]. 江汉石学院学报, 1998, 20(2): 21 ~ 26

Migration Fractionation of Neutral Nitrogen Compounds and Alkylphenols in Triassic Crude Oils from Tabei Field ,Tarim Basin ,China

ZHANG Min¹ LONG Chang-he²

ZHANG Jun¹ ZHANG Chun-ming¹ HU Bo-liang¹

1 (Geochemistry Research Center of Jiangnan Petroleum Institute ,Jingzhou ,Hubei 434102)

2 (Exploration and Development Company of Beitian Field ,Tangshan Hebei 063200)

Abstract

Tabei field is separated into Lunnan fault-uplift ,Sangtamu fault-uplift and Jilake anticline structure from north to south. Analysis of a range of Triassic crude oils in this area appears to indicate that neutral nitrogen compounds and alkylphenols has a strong migration fractionation. In addition , from the south of the field to the north ,the absolute concentration of neutral nitrogen compounds has changed from large to small with relative enrichment for nitrogen-shielded isomers , and parts of nitrogen-shielded isomers and nitrogen-exposed isomers relatively scarce in concentration. The concentrations of benzo[a]carbazole plus benzo[c]carbazole([a] + [c]) ,carbazole(CA) ,methylcarbazoles(MCA) and dimethylcarbazoles(DMCA) of crude oils in Sangtamu fault-uplift are obvious higher than those of Lunnan fault-uplift. For instance ,differences in the migration parameters between the LN44 well oil from Sangtamu fault-uplift and LN2 well oil from Lunnan fault-uplift are very obvious . i. e. , the amounts of [a] + [c] , CA , MCA , DMCA decrease from 1.80 $\mu\text{g/g}$ oil , 2.10 $\mu\text{g/g}$ oil , 6.57 $\mu\text{g/g}$ oil , 13.43 $\mu\text{g/g}$ oil to 0.49 $\mu\text{g/g}$ oil , 0.93 $\mu\text{g/g}$ oil , 4.39 $\mu\text{g/g}$ oil , 1.02 $\mu\text{g/g}$ oil. From south to north ,the [a]/[c] ratio in Jilake structure is the highest , ranging from 2.04 to 2.22 , and the ratio in Sangtamu fault-uplift range from 0.98 to 1.94. However , Lunnan fault-uplift is lower , ranging from 0.71 to 1.25. The ratio of o-cresol , to m-cresol , and of 2 ,6- to 2 ,3-dimethylphenol . i. e. , the hydroxyl-group-shielded isomers are relatively enriched in the oils from the north of Tabei field. In the same fault-uplift , the neutral nitrogen compounds of crude oils have migration fractionation from the west of the fault uplift to the east , as well as from T_{III} oil leg of the fault uplift to T_I oil leg. The results suggest that Triassic oils across Tabei field migrate laterally from Jilake field to Sangtamu fault uplift and Lunnan fault uplift , Triassic oils in the same fault uplift migrate and remigrate vertically from T_{III} oil leg to T_I oil leg and from the west of the fault to the east.

Key words neutral nitrogen compound alkylphenol migration fractionation crude oil Tarim basin