

文章编号:1000-0550(2018)01-0206-09

DOI: 10.3969/j.issn.1000-0550.2018.022

水驱对原油饱和烃馏分影响的分子地球化学表征

常象春^{1,2}, 梁吉学¹, 崔晶³, 王涛³

1. 山东科技大学山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东青岛 266590

2. 海洋国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东青岛 266071

3. 中国石化胜利油田鲁明公司, 山东东营 257001

摘要 利用GC/GC/MS分析技术, 对水驱开发的曲9油藏进行了原油饱和烃馏分的动态变化对比。研究表明, 随着水驱推进, 在9个多月的动态监测中, 原油饱和烃馏份表现出明显的变化规律, 逐渐升高的有饱和烃相对含量、 C_{15} -RD/ C_{15} -D、 C_{15} 8 β (H)-D/ C_{16} 8 β (H)-HD、TTs/17 α -H、RS/17 α -H等比值; 逐渐降低的有芳烃相对含量、轻重比参数 $\Sigma nC_{21-}/\Sigma nC_{22+}$ 、 $\Sigma nC_{14-}/\Sigma nC_{15+}$; 基本保持稳定不变的有异构烷烃比值Pr/Ph、 iC_{18}/Pr 、 iC_{18}/Ph 、萘烷比值 C_{21}/C_{22} TT、 C_{24}/C_{23} TT、 $\Sigma C_{19-26}/\Sigma C_{28-29}$ TTs、 C_{30}^*/C_{29} Ts、 $C_{35}R/C_{34}R$ 、 $Ol/C_{30}H$ 、 $G/C_{31}R$ 、 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 、 $C_{30}M/C_{30}H$ 、Ts/(Ts+Tm)、 $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}H)$ 、甾烷比值 C_{27} -DS/ C_{27} -RS、 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 、 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 、 C_{27} -重排甾烷20S/(20S+20R)等; 先升高再降低, 或先降低再升高的分异变化的有Pr/ nC_{17} 和Ph/ nC_{18} 。水洗作用造成芳烃相对含量与轻重比的降低, 生物降解作用引起了三环萘烷与规则甾烷相对藿烷的富集, 二者虽然对相近碳数的异构烷烃、萘烷、甾烷比值影响甚微, 却合力促使了补身烷参数的升高。注水过程中的色层效应进一步导致了饱和烃馏分的分异。

关键词 注水开发; 饱和烃馏份; 油藏地球化学; 次生蚀变

第一作者简介 常象春, 男, 1974年出生, 博士, 教授, 油气地质和地球化学, E-mail: xcchang@sina.com

中图分类号 TE122 **文献标志码** A

0 引言

除受控于烃源岩有机相和成熟度外, 运聚成藏过程和成藏后经历的各种次生作用, 也会引起原油成分发生较大变化^[1-5]。注水开发作为常用的提高原油产量和采收率的工艺, 是一个在水动力驱使下的原油流动过程^[6], 注入水、地层流体、储层矿物的长期接触, 会引起地层内流体性质发生变化, 产生原油组分的动态非均质性。针对原油饱和烃馏份的变化特征, 研究发现, 首先驱出的是密度较低、黏度较小的原油组分^[7]。水驱过程通过水溶解并带走原油中低相对分子质量、溶解度高的化合物^[8-9]。随着水驱过程推进, 采出原油的密度、黏度、凝固点有逐步升高的趋势^[10-16]; 原油碳数范围变窄、主峰碳数逐渐后移, 原油的轻/重比值呈现降低趋势^[10]; 饱和烃中低分子量正烷烃逐渐减少, $\Sigma nC_{21-}/\Sigma nC_{22+}$ 和Pr/Ph的比值变小^[11-12, 17], Pr/ nC_{17} 与Ph/ nC_{18} 增加^[2, 11]; 倍半萘化合物可被消耗殆尽, 三环萘烷含量降低, 伽马蜡烷含量相对增加, 孕甾烷、升孕甾烷和重排甾烷的含量亦相

对降低, C_{15} 8 β (H)-补身烷/ C_{16} 8 β (H)-升补身烷略微增加, C_{15} -重排补身烷/ C_{15} -补身烷显著升高^[18], 17 α (H)-降藿烷相对含量增加, 18 α (H)-三降藿烷的相对含量降低, 其他三环萘、五环萘和甾烷化合物基本保持不变^[19]。也有一些研究发现与前相反的现象, Zhu *et al.*^[17]对塔里木盆地跨度为5~10年生产井样品对比发现, 后期油样包含了更多的芳烃馏份和更少的胶质和沥青质, 饱/芳比下降, 并认为是开发过程中非极性的饱和烃相对容易通过孔隙流动采出, 而芳烃由于弱极性和电子共价键, 容易被吸附所致。Lafargue *et al.*^[20]通过实验研究发现, 甾烷和萘烷在水洗过程中均未见到有损失, 这一点也受到了郭建军等^[9]对大庆油田注水开发近20年前后原油对比, 以及Kuo^[2]水驱实验的证实。

以往研究多依托于室内模拟实验, 这与水驱开发实际在时间、尺度和其他物理化学条件存在很大差异, 同时对于其成因机制仅是从水洗作用角度予以解释。本文试图通过对典型水驱开发的曲堤油田曲9油藏进行动态追踪, 对比不同时段采出的原油, 了解

收稿日期: 2016-12-15; 收修改稿日期: 2017-02-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41272139, 41772120); 山东省自然科学基金杰出青年基金项目(JQ201311) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41272139, 41772120; Shandong Province Natural Science Fund for Distinguished Young Scholars, No. JQ201311]

注水开发过程中原油究竟受到哪些蚀变作用,原油饱和和烃馏分发生什么样的动态变化,与原油流动运移效应间有何联系。这既是对油藏地球化学基础理论的补充和深化,又能为开发方案调整等实际应用提供重要基础依据。

1 地质背景

曲堤油田位于惠民凹陷临南斜坡的曲堤地垒式鼻状构造上,由于曲堤断层和济阳断层的发育,构造格局为垒堑型。曲堤地垒为夏口、曲堤和白桥三条断层所挟持的北东东向狭长正向构造带。区域上受中古生界基底隆起控制,古近系形成向北西东三面降低而向南抬高的鼻状构造。油田内断层发育,属于复杂断块油藏(图1)。曲堤油田内部共有8个含油断块,其中曲9断块是曲堤油田最大的含油断块。

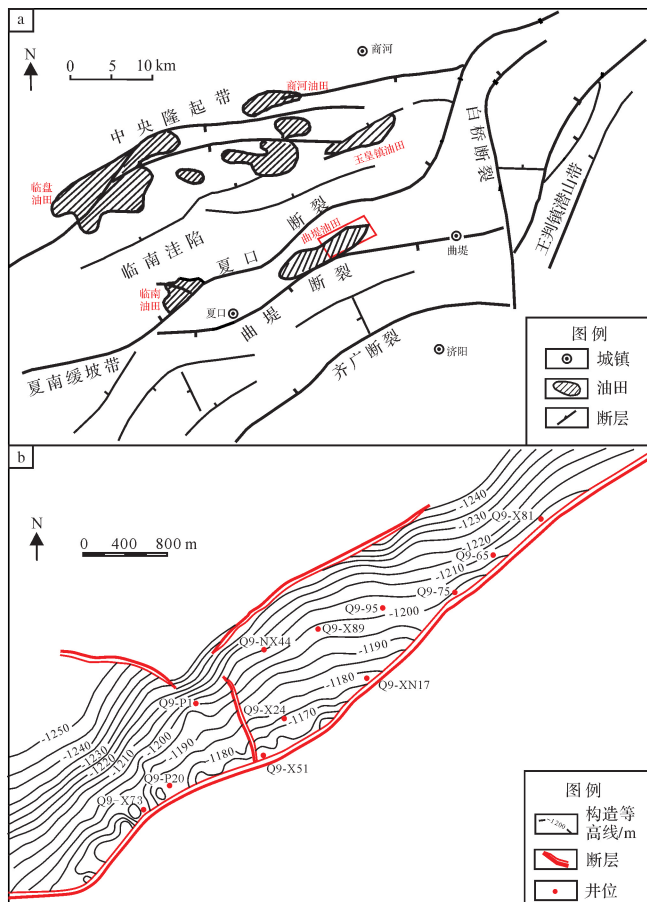


表 1 饱和烃地球化学参数
Table 1 Geochemical parameters for saturate fractions

井号	取样 时间	族组分(%)			R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁	R ₂₂	R ₂₃	R ₂₄	R ₂₅	R ₂₆	R ₂₇
		A	B	C																											
Q9-XN17	2013/11	45.40	30.96	23.64	1.47	0.05	0.29	1.10	9.51	4.84	0.86	4.43	0.76	0.51	0.51	0.04	0.28	0.26	0.22	0.58	0.13	0.44	0.21	0.26	40.36	28.01	31.62	0.14	0.53	0.40	0.58
	2014/1	52.63	26.46	20.91	1.99	0.05	0.28	1.12	11.50	8.62	1.13	4.17	0.69	0.51	0.42	0.04	0.28	0.55	0.30	0.56	0.12	0.45	0.22	0.35	42.98	26.64	30.38	0.16	0.54	0.37	0.61
	2014/7	52.38	26.32	21.30	1.99	0.01	0.22	1.09	12.81	9.68	1.09	4.30	0.78	0.49	0.42	0.04	0.31	0.53	0.35	0.57	0.12	0.44	0.24	0.41	44.07	25.80	30.13	0.16	0.51	0.38	0.65
Q9-X24	2013/11	45.02	32.99	21.99	1.36	0.01	0.21	1.23	9.25	4.91	0.96	3.60	0.74	0.51	0.51	0.05	0.31	0.33	0.21	0.57	0.13	0.42	0.22	0.25	42.91	28.88	28.22	0.15	0.53	0.35	0.62
	2014/1	48.05	26.38	25.57	1.82	0.01	0.22	1.32	5.80	4.86	1.08	4.49	0.74	0.58	0.54	0.05	0.29	0.52	0.32	0.57	0.12	0.42	0.21	0.36	44.51	29.56	25.93	0.14	0.51	0.34	0.58
	2014/7	51.00	25.21	23.79	2.02	0.01	0.21	1.28	5.13	3.87	1.26	4.15	0.77	0.52	0.38	0.04	0.30	0.48	0.35	0.57	0.11	0.42	0.23	0.42	45.33	26.99	27.68	0.17	0.53	0.38	0.59
Q9-P1	2013/11	44.65	30.47	24.88	1.47	0.04	0.26	1.34	2.69	1.60	0.81	4.09	0.75	0.55	0.53	0.04	0.28	0.33	0.22	0.57	0.13	0.43	0.22	0.28	38.14	27.19	34.68	0.13	0.48	0.40	0.58
	2014/1	42.96	30.58	26.45	1.40	0.03	0.29	1.42	4.29	2.86	1.01	4.49	0.78	0.52	0.45	0.05	0.27	0.49	0.33	0.57	0.13	0.44	0.23	0.37	40.59	27.97	31.44	0.14	0.51	0.40	0.61
	2014/7	48.30	27.41	24.29	1.76	0.01	0.31	1.28	4.11	3.12	1.00	4.16	0.74	0.58	0.38	0.04	0.29	0.47	0.34	0.56	0.12	0.40	0.18	0.47	39.62	26.00	34.38	0.16	0.47	0.42	0.61
Q9-95	2013/11	48.37	23.37	28.26	2.07	0.02	0.63	1.20	5.27	2.91	0.71	4.03	0.68	0.59	0.48	0.04	0.31	0.26	0.26	0.57	0.10	0.42	0.20	0.29	42.11	25.81	32.08	0.15	0.51	0.39	0.61
	2014/1	50.15	24.56	25.29	2.04	0.01	0.39	1.26	6.47	3.95	0.88	4.30	0.68	0.51	0.47	0.03	0.29	0.28	0.25	0.59	0.09	0.43	0.20	0.32	41.25	27.25	31.50	0.15	0.52	0.37	0.62
	2014/7	46.67	28.25	25.08	1.65	0.02	0.32	1.18	5.04	4.08	0.90	4.36	0.76	0.57	0.47	0.04	0.31	0.53	0.36	0.57	0.12	0.42	0.19	0.42	42.19	25.45	32.36	0.16	0.47	0.39	0.63
Q9-75	2013/11	43.99	31.96	24.05	1.38	0.07	0.48	1.10	5.92	5.86	0.72	3.57	0.74	0.61	0.54	0.05	0.31	0.33	0.21	0.57	0.13	0.43	0.22	0.23	43.86	24.91	31.23	0.15	0.51	0.37	0.61
	2014/1	44.44	25.14	30.42	1.77	0.04	0.40	1.10	2.23	2.50	1.00	4.13	0.73	0.62	0.46	0.05	0.30	0.53	0.35	0.57	0.13	0.44	0.20	0.34	44.11	25.31	30.58	0.16	0.52	0.38	0.62
	2014/7	47.03	28.53	24.44	1.65	0.01	0.23	1.06	6.26	6.60	1.02	4.47	0.76	0.56	0.45	0.05	0.28	0.48	0.38	0.57	0.12	0.42	0.20	0.42	45.63	26.10	28.28	0.18	0.52	0.36	0.57
Q9-NX44	2013/11	42.71	33.45	23.84	1.28	0.05	0.52	1.10	9.51	4.84	0.88	4.12	0.72	0.54	0.50	0.04	0.28	0.41	0.20	0.58	0.12	0.43	0.21	0.26	42.40	27.55	30.04	0.14	0.51	0.34	0.62
	2014/1	45.11	28.74	26.15	1.57	0.03	0.49	1.02	10.24	3.72	1.13	4.15	0.71	0.56	0.45	0.05	0.28	0.39	0.30	0.57	0.13	0.43	0.23	0.35	43.80	29.09	27.11	0.15	0.52	0.34	0.59
	2014/7	36.66	22.41	40.93	1.64	0.01	0.09	1.02	5.58	3.78	0.98	4.55	0.68	0.55	0.43	0.05	0.29	0.46	0.34	0.56	0.11	0.40	0.20	0.43	44.08	26.01	29.92	0.17	0.53	0.37	0.61
Q9-X73	2013/11	50.00	27.69	22.31	1.81	0.01	0.48	0.75	3.64	4.07	1.00	3.97	0.64	0.63	0.59	0.05	0.32	0.35	0.25	0.56	0.13	0.46	0.21	0.25	43.35	25.71	30.95	0.15	0.46	0.40	0.58
	2014/1	50.79	28.69	20.52	1.77	0.02	0.43	0.93	3.90	4.24	1.24	4.15	0.74	0.51	0.44	0.05	0.30	0.55	0.34	0.57	0.13	0.46	0.25	0.36	44.25	27.05	28.70	0.16	0.51	0.39	0.63
	2014/7	57.66	22.60	19.74	2.55	0.02	0.26	1.02	5.58	3.78	1.28	3.70	0.77	0.60	0.49	0.05	0.30	0.54	0.42	0.57	0.12	0.45	0.22	0.47	41.20	25.88	32.92	0.20	0.51	0.44	0.62
Q9-65	2013/11	41.53	32.57	25.90	1.28	0.09	0.55	1.00	7.58	2.85	0.86	4.79	0.67	0.61	0.52	0.05	0.33	0.40	0.25	0.57	0.13	0.43	0.21	0.24	41.17	28.34	30.49	0.17	0.51	0.37	0.60
	2014/1	37.48	33.95	28.57	1.10	0.04	0.43	1.10	4.43	3.97	0.92	4.18	0.73	0.50	0.47	0.05	0.31	0.45	0.34	0.57	0.14	0.43	0.25	0.32	41.09	25.81	33.09	0.17	0.49	0.40	0.58
	2014/7	43.76	27.98	28.26	1.56	0.03	0.40	0.86	10.17	6.29	0.84	4.15	0.75	0.57	0.47	0.05	0.31	0.49	0.40	0.56	0.13	0.42	0.19	0.40	42.83	24.20	32.97	0.21	0.51	0.40	0.60
Q9-X89	2013/11	42.23	34.21	23.57	1.23	0.03	0.52	0.99	2.58	1.32	0.89	4.91	0.72	0.51	0.51	0.04	0.29	0.37	0.21	0.58	0.12	0.42	0.23	0.25	42.70	28.64	28.66	0.14	0.50	0.37	0.64
	2014/1	36.30	31.05	32.65	1.17	0.03	0.35	0.93	2.04	2.51	0.89	4.20	0.77	0.53	0.50	0.05	0.29	0.47	0.33	0.56	0.13	0.44	0.22	0.34	43.29	27.06	29.65	0.16	0.54	0.37	0.60
	2014/7	47.39	27.88	24.73	1.70	0.01	0.11	0.48	4.47	3.05	1.07	4.51	0.70	0.54	0.44	0.04	0.36	0.47	0.39	0.56	0.12	0.41	0.21	0.43	43.20	28.48	28.32	0.18	0.48	0.38	0.66
Q9-X81	2013/11	41.61	33.04	25.36	1.26	0.07	0.43	0.97	2.93	1.53	0.76	4.48	0.69	0.59	0.57	0.04	0.31	0.34	0.24	0.57	0.12	0.43	0.21	0.27	38.57	27.53	33.90	0.15	0.48	0.39	0.60
	2014/1	34.14	30.71	35.15	1.11	0.03	0.29	0.94	3.46	1.48	0.86	4.49	0.68	0.51	0.49	0.05	0.32	0.50	0.34	0.57	0.13	0.43	0.24	0.33	39.38	26.43	34.19	0.18	0.47	0.41	0.62
	2014/7	42.38	29.57	28.05	1.43	0.02	0.17	0.80	3.35	2.33	0.78	3.52	0.79	0.52	0.50	0.05	0.33	0.45	0.43	0.56	0.13	0.43	0.24	0.42	39.92	27.24	32.84	0.21	0.47	0.39	0.64
Q9-P20	2013/11	52.87	28.51	18.61	1.85	0.01	0.50	0.87	1.73	2.29	1.26	4.58	0.73	0.51	0.50	0.04	0.29	0.37	0.23	0.57	0.13	0.45	0.24	0.27	43.46	26.50	30.03	0.14	0.52	0.37	0.60
	2014/1	51.14	27.71	21.14	1.85	0.01	0.40	0.88	4.32	1.50	1.20	4.36	0.74	0.54	0.52	0.05	0.29	0.52	0.32	0.57	0.13	0.47	0.24	0.35	41.87	25.71	32.42	0.17	0.50	0.39	0.60
	2014/7	41.59	17.36	41.05	2.40	0.01	0.33	0.69	6.44	4.86	1.28	4.86	0.78	0.55	0.42	0.05	0.30	0.50	0.37	0.57	0.12	0.48	0.24	0.44	44.36	24.70	30.95	0.17	0.51	0.40	0.62
Q9-X51	2013/11	43.97	26.06	29.97	1.69	0.01	0.32	1.00	6.15	2.20	0.98	4.19	0.73	0.58	0.43	0.05	0.29	0.34	0.29	0.57	0.12	0.46	0.21	0.33	43.49	30.32	26.19	0.15	0.53	0.33	0.59
	2014/1	41.87	23.17	34.96	1.81	0.01	0.31	1.06	5.81	2.56	1.12	4.41	0.74	0.56	0.45	0.05	0.29	0.53	0.30	0.57	0.13	0.45	0.22	0.34	44.15	29.01	26.84	0.16	0.53	0.35	0.62
	2014/7	47.60	21.71	30.69	2.19	0.01	0.27	0.84	6.57	3.35	1.20	4.49	0.75	0.60	0.44	0.05	0.28	0.54	0.36	0.57	0.12	0.43	0.20	0.43	44.16	27.14	28.71	0.17	0.53	0.37	0.64

注：A：饱和烃；B：芳香烃；C：非烃+沥青质；R₁：饱/芳；R₂： $\sum nC_{14-}/\sum nC_{15+}$ ；R₃： $\sum nC_{21-}/\sum nC_{22+}$ ；R₄：Pr/Ph；R₅：Pr/ nC_{17} ；R₆：Ph/ nC_{18} ；R₇： C_{15} -RD/ C_{15} -D；R₈： C_{21}/C_{22} TT；R₉： C_{24}/C_{23} TT；R₁₀： C_{30}^*/C_{29} Ts；R₁₁： $C_{35}R/C_{34}R$ ；R₁₂：Ol/ $C_{30}H$ ；R₁₃：Ga/ $C_{31}R$ ；R₁₄： $C_{15}8\beta(H)$ -D/ C_{1

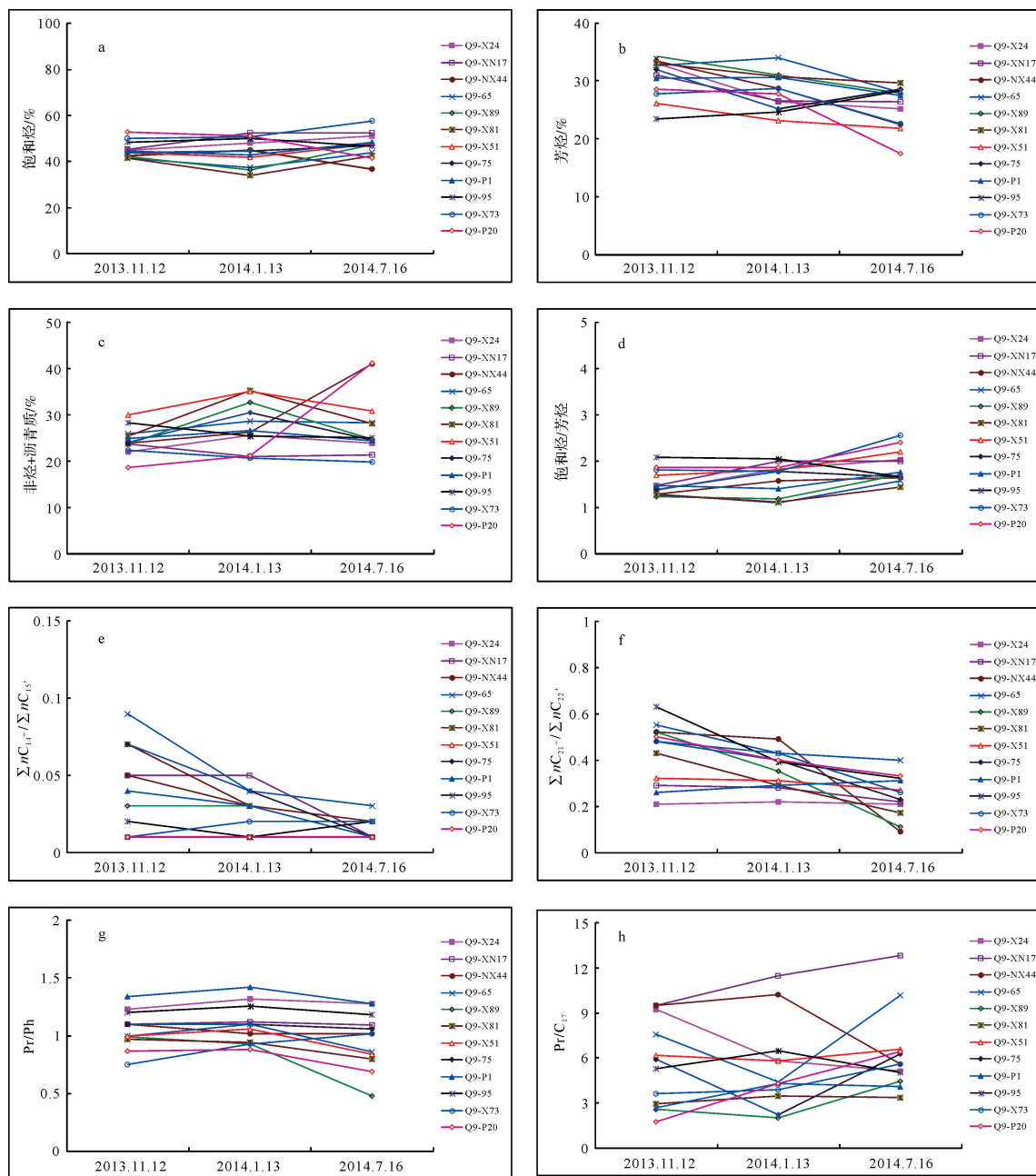


图2 原油族组成、正构烷烃及异构烷烃参数动态对比

Fig.2 Dynamic correlation of bulk composition, normal and isoalkane ratios

化合物驱替程度相差不大(图3),三环萘烷(TT)参数 C_{21}/C_{22} TT、 C_{24}/C_{23} TT、 $\Sigma C_{19-26}/\Sigma C_{28-29}$ TTs,五环萘烷参数 17α -重排藿烷/ 18α -30-降新藿烷(C_{30}^*/C_{29} Ts)、 C_{35}/C_{34} 20R 藿烷($C_{35}R/C_{34}R$)、奥利烷/ C_{30} 藿烷($OL/C_{30}H$)、伽马蜡烷/ $C_{31}R$ ($G/C_{31}R$)、 C_{31} 藿烷 $22S/(22S+22R)$ 、 C_{30} 莫烷/ C_{30} 藿烷($C_{30}M/C_{30}H$)、Ts/(Ts+Tm)、 $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}H)$ 等均保持稳定不变(图4a~f、表1)。但二环萘烷中的补身烷系列存在优先程度的不同, C_{15} -重排补身烷/ C_{15} -8 β (H)-补身烷(C_{15} -

RD/ C_{15} -D)由0.76~0.97升高至0.78~1.20, C_{15} -8 β (H)-补身烷/ C_{16} -8 β (H)-升补身烷($C_{15}8\beta(H)$ -D/ $C_{16}8\beta(H)$ -HD)则由0.34~0.40升高至0.45~0.54。同时也可以看出,相对于三环萘烷而言,五环的藿烷系列要移除的更快,三环萘烷/藿烷(TTs/ 17α -H)由0.21~0.29显著升高至0.34~0.43(图4g、表1)。

3.2.3 甾烷系列

动态对比发现, C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 规则甾烷的相对百分含量随水驱过程保持相对稳定,分别在40%~

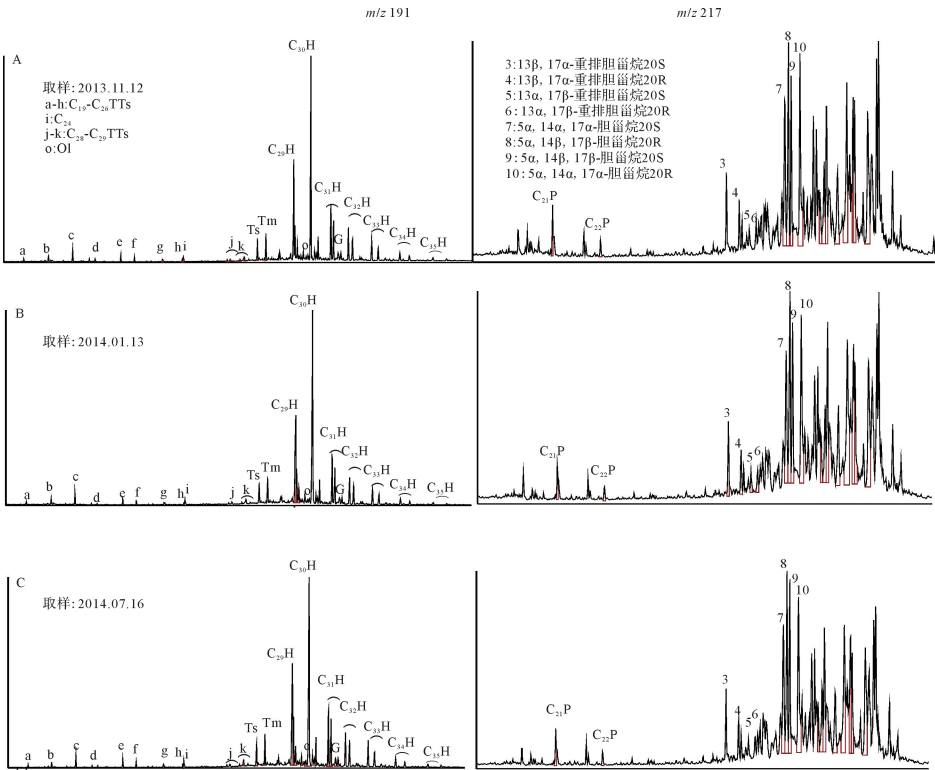


图 3 注水开发过程中原油萜烷与甾烷系列动态变化对比(Q9-95 井)

TTs.三环萜烷;Ol.奥利烷;G.伽马蜡烷;C₂₉H~C₃₅H.C₂₉₋₃₅藿烷;C₂₁P.孕甾烷;C₂₂P.升孕甾烷

Fig.3 Dynamic correlation of terpanes and steranes for waterflooded oil

43%、26%~30%、30%~33%之间变化,表明其驱替程度相差较小。各类相近碳数甾烷化合物参数也基本保持稳定不变,体现出驱替难易程度相似,C₂₇-重排甾烷/C₂₇-规则甾烷(C₂₇-DS/C₂₇-RS)值在0.15~0.17,C₂₉20S/(20S+20R)值大致稳定在0.53,C₂₉ββ/(ββ+αα)大致稳定在0.41,C₂₇13β(H),17α(H)-重排甾烷20S/(20S+20R)基本稳定在0.64(图4h~i、表1)。但也清楚看出,规则甾烷/17α-藿烷(RS/17α-H)比值由0.24~0.27逐渐升高至0.43~0.47体现出藿烷系列要较甾烷系列化合物的移除更加优先(图4j、表1)。

4 主要蚀变作用

4.1 水洗作用

水驱油是依靠注入水的能量驱替原油,长期的注水开发,首当其冲的会产生水洗作用。水洗作用通过各种化合在水中的溶解度不同而形成优先移除次序,造成原油组分的变化。一般来说,轻质烃相对易溶于水,而重质烃与沥青吸附在岩石表面而不易溶于水中^[10-12],水驱开发过程会引起轻重比 $\sum nC_{21-}/\sum$

nC_{22+} 、 $\sum nC_{14-}/\sum nC_{15+}$ 的降低。对于相同温度、相同矿化度条件、相同碳数的族组分来说,芳烃的溶解度最大,其次是正构烷烃,最不易溶解的是环烷烃^[1,20],因此随着水驱推进,原油族组分中芳烃相对含量逐渐降低,饱和烃相对含量逐渐升高,进而导致饱/芳比增大。实验研究表明水洗作用对C₁₅-馏份特别有效^[1,15,19],对于较高分子量的甾、萜烷来说,仅靠水溶解度的差异导致参数的分异变化是非常轻微的。

4.2 生物降解作用

对于储层埋深仅为1 175~1 250 m,地温梯度为3.2℃/100 m的曲9浅层油藏来说,水驱开发会在油藏中形成温度梯度,提高内源微生物多样性,也会因注入水中少量的微生物、营养物质等积累,促进内源微生物群落发育^[22-23]。

不同组分化合物对生物降解的相对敏感性可能明显不同,正构烷烃系列中就存在C₃和C₈-C₁₂>C₆-C₈>C₁₂-C₁₅>C₆-和C₁₅,这样的先后次序^[24],作用结果亦会使 $\sum nC_{14-}/\sum nC_{15+}$ 降低。虽然生物降解作用与水洗作用经常同时发生,很难将其区别开来,如同本实例监测结果一样,生物降解与水洗作用都会使得原油

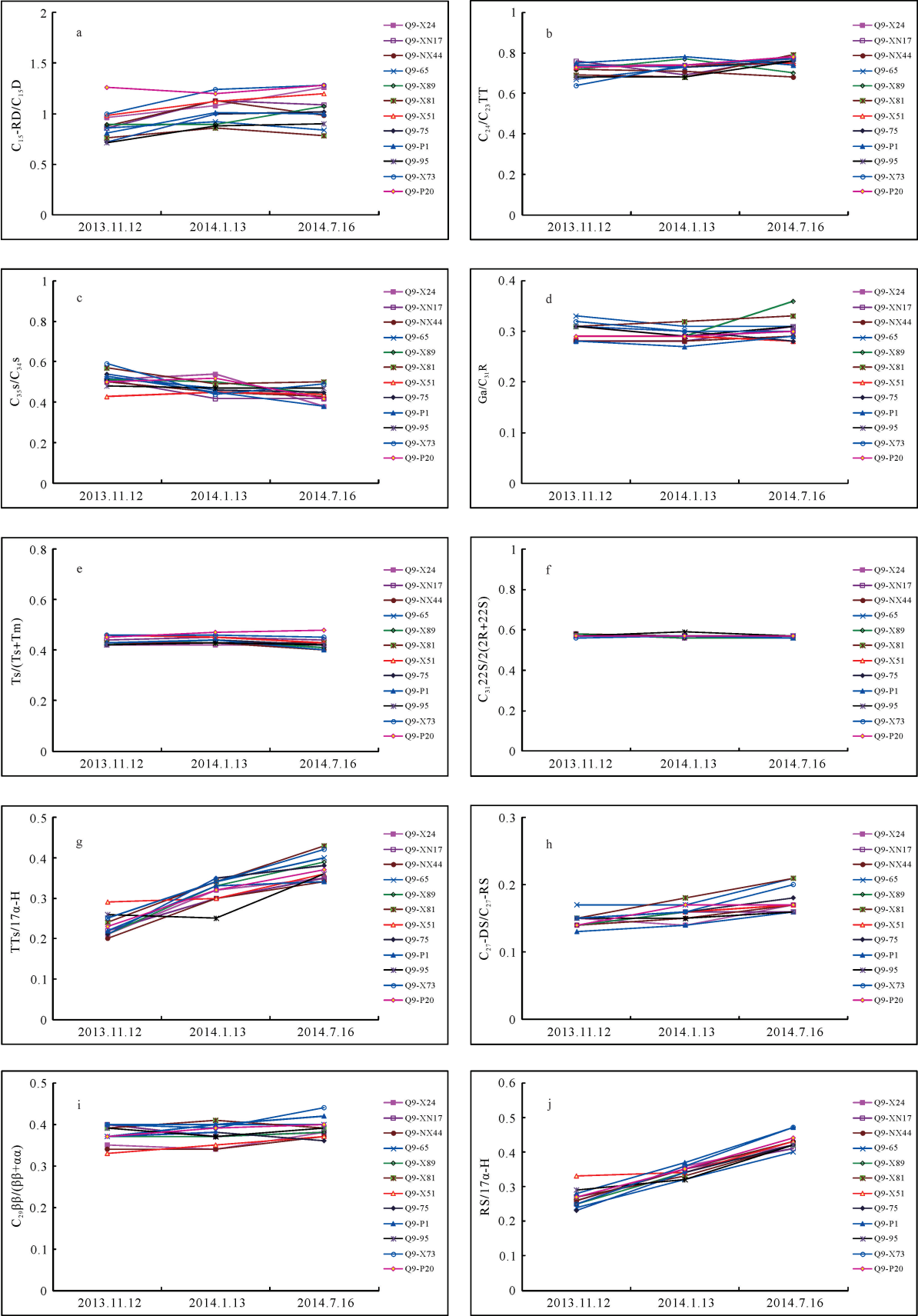


图 4 原油萜烷和甾烷参数动态对比

Fig.4 Dynamic correlations of terpanes and steranes ratios

$C_{15}8\beta(H)$ -补身烷与 $C_{16}8\beta(H)$ -升补身烷比值略微增加^[2,25],但浅层油藏的生物降解对组分的影响要远大于水洗作用^[15],有时候二者的影响效应还是可以辨析的。先前的大量成果表明水洗作用对甾、萜类化合物基本没有影响,本例动态监测也进一步证实,多个相近碳数、同类型的异构烷烃、萜烷、甾烷化合物参数在水驱过程中保持着相对稳定。一般来说,三环萜烷较藿烷系列具有高度抗生物降解的能力,且在有25-降藿烷生成时,细菌会先于甾烷侵蚀 $17\alpha(H)$ -藿烷^[24,26],本例中 $TTs/17\alpha(H)$ -H、 $RS/17\alpha(H)$ -H 随水驱推进而增大的变化特征,正是对生物降解效应的最好诠释。

4.3 地质色层效应

水驱油过程中也存在类似原油运移时受储层吸附能力不同产生的色层效应。族组分中的非烃和沥青质是含有氧、硫、氮等杂原子的高分子化合物,极性大,黏度大,难溶于水,易于被储层矿物吸附而不易驱出,受水驱过程影响较弱。

一般来说,正构烷烃较类异戊二烯烷烃有较高的水溶解度,含多甲基基团的无环类戊二烯烷烃比洗脱时间相近的正构烷烃具有更强的抗生物降解能力^[22],水洗作用和生物降解蚀变都会导致原油具有更高的 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值。但室内水驱油物理模拟实验却发现随着采出程度的增加, Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值会逐渐减小。这一现象被认为是由于 Pr 与 Ph 形似圆柱体,分子横截面比 nC_{17} 、 nC_{18} 要大一些,使 Pr 、 Ph 比 nC_{17} 、 nC_{18} 更容易被沿着大孔隙驱出^[10-11]。曲9油藏水驱油动态对比表明,采出原油中的 Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值呈现出先降低后升高,或先升高后降低的变化特征,可能正是这几种相反效应在不同时段处于不同的优势地位混合所致。

5 结论

(1) 水驱开发过程中,原油饱和烃馏份呈现规律性变化,9个多月的动态监测中,饱和烃相对含量、 C_{15} -RD/ C_{15} -D、 $C_{15}8\beta(H)$ -D/ $C_{16}8\beta(H)$ -HD、 $TTs/17\alpha$ -H、 $RS/17\alpha$ -H 等逐渐升高;芳烃相对含量、轻重比参数主体逐渐降低;相近碳数的异构烷烃比值 Pr/Ph 、 iC_{18}/Pr 、 iC_{18}/Ph 、萜烷比值 $C_{21}/C_{22}TT$ 、 $C_{24}/C_{23}TT$ 、 $\sum C_{19-26}/\sum C_{28-29}TTs$ 、 $C_{30}^*/C_{29}Ts$ 、 $C_{35}R/C_{34}R$ 、 $Ol/C_{30}H$ 、 $G/C_{31}R$ 、 $C_{31}22S/(22S+22R)$ 、 $C_{30}M/C_{30}H$ 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 、 $C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}H)$ 、甾烷比值 $C_{27}-DS/C_{27}-RS$ 、 C_{27} -重排甾烷 $20S/(20S+20R)$ 、 $C_{29}20S/(20S+20R)$ 、

$C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 等基本保持稳定不变; Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 呈现先升高再降低,或先降低再升高的分异变化。

(2) 水洗作用优先移除溶解度较高的化合物,造成芳烃相对含量与轻重比的降低;生物降解优先消除微生物易感性化合物,引起了藿烷相对于三环萜烷与规则甾烷的优先损耗;碳数相近的异构烷烃、萜烷、甾烷比值变化甚微,补身烷参数却在二者共同作用下逐渐升高。色层效应使原油组分进一步分异。

参考文献 (References)

- [1] Lafargue E, Barker C. Effect of water washing on crude oil compositions[J]. AAPG Bulletin, 1988, 72(3): 263-276.
- [2] Kuo L C. An experimental study of crude oil alteration in reservoir rocks by water washing[J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(5): 465-479.
- [3] Wenger L M, Davis C L, Isaksen G H. Multiple controls on petroleum biodegradation and impact on oil quality[J]. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 2001, 5(5): 375-383.
- [4] 张枝焕,邓祖佑,吴水平,等. 石油成藏过程中的地球化学变化及控制因素的综合评述[J]. 高校地质学报, 2003, 9(3): 484-493. [Zhang Zhihuan, Deng Zuyou, Wu Shuiping, et al. Geochemical alteration of hydrocarbon compositions during migration and accumulation and its controlling factors[J]. Geological Journal of China Universities, 2003, 9(3): 484-493.]
- [5] Abbassi S, Di Primio R, Horsfield B, et al. On the filling and leakage of petroleum from traps in the Laminaria High region of the northern Bonaparte Basin, Australia[J]. Marine and Petroleum Geology, 2015, 59: 91-113.
- [6] Munz I A, Johansen H, Huseby O, et al. Water flooding of the Oseberg Øst oil field, Norwegian North Sea: application of formation water chemistry and isotopic composition for production monitoring[J]. Marine and Petroleum Geology, 2010, 27(4): 835-852.
- [7] 李玉恒,曹革新,杨济学. 水驱油物模试验及原油在水驱过程中组分变化的分析研究[J]. 录井技术, 2000, 11(3): 42-49. [Li Yuhuan, Cao Gexin, Yang Jixue. Water-drive oil physical model test and the analysis research on the component changing of oil during water-drive[J]. Mud Logging Technology, 2000, 11(3): 42-49.]
- [8] Bailey N J L, Krouse H R, Evans C R, et al. Alteration of crude oil by waters and bacteria-evidence from geochemical and isotope studies[J]. AAPG Bulletin, 1973, 57(7): 1276-1290.
- [9] 郭建军,陈践发,李粉丽,等. 注水开发过程中原油的水洗作用初探[J]. 地球化学, 2007, 36(2): 215-221. [Guo Jianjun, Chen Jianfa, Li Fenli, et al. Influence of water washing on crude oils during water flooding[J]. Geochimica, 2007, 36(2): 215-221.]
- [10] 刘晓艳,李宜强,冯子辉,等. 不同采出程度下石油组分变化特征[J]. 沉积学报, 2000, 18(2): 324-326. [Liu Xiaoyan, Li Yiqiang, Feng Zihui, et al. The change of crude oil components

- under different production degrees[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(2): 324-326.]
- [11] 陈祖林,朱扬明,陈奇. 油层不同开采时期原油组分变化特征[J]. *沉积学报*, 2002, 20(1): 169-173. [Chen Zulin, Zhu Yangming, Chen Qi. The change of crude oil components in different production stages[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 169-173.]
- [12] 常象春,王明镇,郭海花,等. 注水开发过程中原油组成的动态变化特征[J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 38(3): 373-379. [Chang Xiangchun, Wang Mingzhen, Guo Haihua, et al. Dynamic variations of oil compositions during the course of waterflood development[J]. *Journal of China University of Mining and Technology*, 2009, 38(3): 373-379.]
- [13] 郭莉,王延斌,刘伟新,等. 大港油田注水开发过程中油藏参数变化规律分析[J]. *石油实验地质*, 2006, 28(1): 85-90. [Guo Li, Wang Yanbin, Liu Weixin, et al. Variation law of reservoir parameters during waterflooding in Dagang oil field[J]. *Petroleum Geology and Experiment*, 2006, 28(1): 85-90.]
- [14] 史长林,纪友亮,李清山,等. 注水开发对原油性质的影响规律研究[J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2010, 32(3): 112-116. [Shi Changlin, Ji Youliang, Li Qingshan, et al. Research on the influence of water flooding development on crude oil properties[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition)*, 2010, 32(3): 112-116.]
- [15] Napitupulu H, Ellis L, Mitterer R M. Post-generative alteration effects on petroleum in the onshore Northwest Java Basin, Indonesia[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(4): 295-315.
- [16] Person M, Butler D, Gable C W, et al. Hydrodynamic stagnation zones: a new play concept for the Llanos Basin, Colombia[J]. *AAPG Bulletin*, 2012, 96(1): 23-41.
- [17] Zhu Y M, Weng H X, Chen Z L, et al. Compositional modification of crude oil during oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003, 38(1/2): 1-11.
- [18] 张敏,张俊. 水洗作用对油藏中烃类组成的影响[J]. *地球化学*, 2000, 29(3): 287-292. [Zhang Min, Zhang Jun. Effect of water washing on hydrocarbon compositions of petroleum sandstone reservoir in Tarim Basin, NW China[J]. *Geochimica*, 2000, 29(3): 287-292.]
- [19] Palmer S E. Effect of water washing on C₁₅₊ hydrocarbon fraction of crude oils from Northwest Palawan, Philippines[J]. *AAPG Bulletin*, 1984, 68(2): 137-149.
- [20] Lafargue E, Le Thiez P. Effect of waterwashing on light ends compositional heterogeneity[J]. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(12): 1141-1150.
- [21] Chang X C, Wang G L, Guo H H, et al. A case study of crude oil alteration in a clastic reservoir by waterflooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 146: 380-391.
- [22] Mardanov A V, Ravin N V, Svetlitchnyi V A, et al. Metabolic versatility and indigenous origin of the archaeon *Thermococcus sibiricus*, isolated from a Siberian oil reservoir, as revealed by genome analysis[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2009, 75(13): 4580-4588.
- [23] 宋智勇,郝滨,赵凤敏,等. 胜利油田水驱油藏内源微生物群落结构及分布规律[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2013, 28(4): 44-50. [Song Zhiyong, Hao Bin, Zhao Fengmin, et al. Community structure and distribution of endogenous microorganism in water flooding reservoirs of Shengli oilfield[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition)*, 2013, 28(4): 44-50.]
- [24] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. *The Biomarker Guide (Volume 2)* [M]. London: Cambridge University Press, 2005.
- [25] Williams J A, Bjorøy M, Dolcater D L, et al. Biodegradation in south Texas Eocene oils-effects on aromatics and biomarkers[J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/2/3): 451-461.
- [26] Brooks P W, Fowler M G, Macqueen R W. Biological marker and conventional organic geochemistry of oil sands/heavy oils, Western Canada Basin[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 12(6): 519-538.

Geochemical Characterization of Alteration of Saturate Fractions by Water Flooding

CHANG XiangChun^{1,2}, LIANG JiXue¹, CUI Jing³, WANG Tao³

1. Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization and Sedimentary Minerals, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, Shandong 266071, China

3. Luming Branch of Shengli Oilfield Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257001, China

Abstract: Based on the GC and GC-MS analysis, modification of saturate fractions in waterflooded oils from Qu9 reservoir was dynamically investigated. The results indicate that with the advance of waterflooding, saturates characterize obvious alterations during 9-months dynamic surveillance. Saturate concentration, $C_{15}\text{-RD}/C_{15}\text{-D}$, $C_{15}8\beta(\text{H})\text{-D}/C_{16}8\beta(\text{H})\text{-HD}$, $\text{TTs}/17\alpha\text{-H}$ and $\text{RS}/17\alpha\text{-H}$ ratios, are progressively increasing in values. Aromatic concentration $\sum nC_{21}\text{-}/\sum nC_{22+}$ and $\sum nC_{14}\text{-}/\sum nC_{15+}$ reduce continually. Isoalkane related ratios of Pr/Ph , iC_{18}/Pr , iC_{18}/Ph , terpane related ratios of $C_{21}/C_{22}\text{ TT}$, $C_{24}/C_{23}\text{ TT}$, $\sum C_{19-26}/\sum C_{28-29}\text{ TTs}$, $C_{30}^*/C_{29}\text{ Ts}$, $C_{35}\text{ R}/C_{34}\text{ R}$, $\text{Ol}/C_{30}\text{ H}$, $\text{G}/C_{31}\text{ R}$, $C_{31}22\text{S}/(22\text{S}+22\text{R})$, $C_{30}\text{ M}/C_{30}\text{ H}$, $\text{Ts}/(\text{Ts}+\text{Tm})$ and $C_{29}\text{ Ts}/(C_{29}\text{ Ts}+C_{29}\text{ H})$, and sterane related ratios of $C_{27}\text{-DS}/C_{27}\text{-RS}$, $C_{29}20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$, $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ and $C_{27}\text{-rearranged sterane } 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$, keep relatively unchanged. However, irregular variation of Pr/nC_{17} and Ph/nC_{18} shows an initial increase and subsequent decrease, or the opposite. Water washing leads to the decrease of aromatics and light/heavy alkane values, while the biodegradation results in the concentration of tricyclic terpanes and regular sterane compared to the hopanes. Although they have minor effect on the ratios respectively composed of two isoalkanes, terpanes and steranes with similar carbon numbers, they cause the increase of drimane parameters in combination. Mixed with the geo-chromatography and wettability transformation in water flooding, saturates compositions were further altered.

Key words: water flooding; saturate fraction; reservoir geochemistry; secondary alteration