

文章编号:1000-0550(2001)03-0459-06

金湖凹陷西斜坡油气运移分子地球化学研究^①

李素梅^{1,2} 曾凡刚³ 庞雄奇¹ 金之钧¹ 黎茂稳² 许正龙⁴

1(石油大学 北京昌平 102200) 2(加拿大联邦地质调查局 Canada)

3(中国人民大学环境学院 北京 100872)

4(江苏石油勘探局 江苏扬州 225000)

摘要 应用非烃技术、多馏分绝对定量技术,在分析苏北金湖凹陷原油、烃源岩地球化学特征、油源对比的基础上,重点对吡咯类含氮化合物在岩—油、油—油运移中的分馏效应进行了研究,并对骨架相似的另两类杂原子化合物—氧芴(二苯并呋喃)、硫芴(二苯并噻吩)的运移分馏效应作了初步探讨。结果表明,金湖凹陷西斜坡原油中吡咯类化合物具有较好的运移分馏效应,油气主体运移方向为东北至西南,相邻的三河次凹为其主要的油源区;杂原子化合物—氧芴、硫芴系列运移分馏效应不及吡咯类;绝对定量技术可弥补常规生物标志物在油气二次运移过程中异构体间分馏效应难以观察的不足,可作为继非烃技术后的另一评价油气运移过程的重要工具。

关键词 吡咯类化合物 氧芴 硫芴 芴 芳烃 绝对定量 分馏效应

第一作者简介 李素梅 女 1968年出生 博士后 有机地球化学

中图分类号 P593 TE122.1 **文献标识码** A

1 引言

生物标志物在油气运移研究中多用于从岩到油的初次运移,在二次运移中至多用于区分多次运移或较少运移的原油。生物标志物在油气运移评价中的作用往往较为局限^[1],因为成熟度、母源、沉积环境等地质地球化学作用对其有显著的影响,即使在原油成因类型相同、成熟度相同或相似情况下,常规生物标志物运移参数也很难应用于区分同一油藏、运移距离不远的同期原油^[2],因而难以有效指示油气运移的方向与建立油藏充注模型,这与决定其分馏作用程度的化学性质有关。理论上,不同分子量、不同极性,以及不同立体化学空间结构的化合物,在从源岩中排出(初次运移)或通过运载层(二次运移)的过程中,进行着有选择性的吸附或解吸附作用,相对于常规生物标志物,非烃中吡咯类含氮化合物具有更强的极性^[3],运移分馏效应更为显著,可有效地指示油气运移的方向^[4~7],且该类化合物受母源、沉积环境及成熟度的影响可能相对较小^[4],是一种新型的油气运移示踪剂^[6]。本研究将非烃技术应用于苏北金湖凹陷西斜坡油气运移研究,并同时运用正被国外日益重视的绝对定量技术,分析烃类生物标志物的运移分馏效应,以发挥分子标志物在油气运移评价中的作用。

2 样品与实验条件

样品的分布参见图2、表1。原油、岩样的氯仿抽

提物采用常规柱色谱分离,分离前加入D4-C₂₉甾烷、D8-二苯并噻吩标样。在岛津GC-9A型色谱仪和Finnigan-MAT TSQ-45型GC/MS系统上进行饱和烃色谱及饱和烃、芳烃色谱—质谱分析。色谱条件:SE-54弹性熔硅毛细管柱(25 m×0.25 mm),以4℃/min自100℃升至300℃,载气为He气。色谱—质谱条件:采用SE-54弹性熔硅毛细管柱(25 m×0.25 mm),载气为氦气,升温程序:以4℃/min的速率由100℃升至220℃;再从220℃以2℃/min升温到300℃。质谱电离能量70 eV。吡咯类化合物采用二步分离法^[8],用N-苯基咪唑为内标。吡咯类化合物GC/MS分析使用Finnigan-MAT TSQ-45型仪器,配置HP-5弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。升温程序:始温35℃,恒温5 min,以2℃/min速率升至120℃,再以3℃/min速率升至310℃,恒温15 min。采用氮气载气,电子轰击源,MID多离子方式检测。

3 原油基本地球化学特征

西斜坡原油基本地球化学性质见表1。所采油样具有相似的烃类组成特征,原油成熟度总体不高,C₂₉甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S/(S+R)$ 值一般为0.36~0.44,程1井、崔7井稍低,分别为0.233、0.27(表1)。原油形成于偏咸化、还原性原始沉积环境,具有低Pr/Ph值、较高 γ -蜡烷含量、重排甾烷不太发育的特征。油源对比揭

① 国家重点基础研究项目(G1999-43310)资助

收稿日期:2000-07-27 收修改稿日期:2001-01-02

表1 金湖凹陷原油基本地球化学参数
Table 1 Geochemical parameters of oils from Jinhu sag, Subei Basin

参 数	井号	高7-1	高6-4	崔6-5	崔7	范14	西4	南2	程1	阳1
	层位	Ef ₂	Ef ₂	Ef ₂₊₁	Ef ₂₊₁	Ef ₂	Ef ₂	Ef ₃₊₂	Ef ₂	Ef ₃
	井深 /m	1 717.5	1 900	1 527.5	1 663.4	1 506.9	1 521.4	1 210.4	2 036.8	1 660.8
		~1 765.4	~1 944.6	~1 621	~1 722.6	~1 545.9	~1 544.0	~1 319.1	~2 038.5	~1 673.8
饱和烃/%		73.21	52.96	60.08	44.09	51.22	52.57	50.68	57.50	68.10
芳烃/%		14.64	15.13	10.09	15.13	14.02	15.02	11.98	13.90	8.200
非烃/%		6.23	13.16	23.01	23.03	24.39	9.49	19.18	13.20	11.80
沥青质/%		3.11	2.03	2.24	5.92	4.57	10.28	4.11	9.100	3.900
饱/芳比		5.00	3.50	5.95	2.91	3.65	3.50	4.23	4.100	8.300
非/沥青比		2.00	6.48	10.27	3.89	5.34	0.92	4.67	1.500	3.100
CPI		1.03	1.08	1.07	1.05	1.01	1.02	1.06	1.080	1.060
nC ₂₁ /nC ₂₂		1.66	1.67	1.29	1.02	1.21	1.18	0.74	0.770	1.120
Pr/Ph		0.57	0.55	0.54	0.44	0.52	0.52	0.46	0.370	0.440
Pr/nC ₁₇		0.37	0.40	0.39	0.52	0.79	0.51	0.88	0.690	0.590
Ph/nC ₁₈		0.68	0.76	0.76	1.23	1.52	0.97	1.74	1.950	1.400
T ₉ /T _m		0.585	0.615	0.527	0.396	0.503	0.493	0.524	0.290	0.333
C ₃₀ 萘烷/藿烷		0.139	0.148	0.155	0.152	0.164	0.146	0.152	0.174	0.175
C ₃₁ 藿烷 22S/(S+R)		0.595	0.588	0.58	0.569	0.587	0.581	0.584	0.570	0.579
C ₃₁ 重排/C ₃₀ 藿烷		0.067	0.061	0.053	0.028	0.033	0.047	0.047	0.029	0.022
C ₂₉ T ₃ /C ₃₀ 藿烷		0.131	0.127	0.117	0.097	0.109	0.121	0.107	0.090	0.091
γ-蜡烷/C ₃₀ 藿烷		0.46	0.38	0.45	0.60	0.37	0.36	0.36	0.652	0.394
C ₃₃ /C ₃₄ 藿烷		0.85	0.77	0.76	0.87	0.71	0.73	0.72	0.925	0.779
三环/五环萘烷		0.20	0.18	0.19	0.15	0.16	0.14	0.15	0.131	0.136
C ₂₉ 甾烷 ^{ooo} S/(S+R)		0.40	0.44	0.36	0.27	0.38	0.37	0.39	0.233	0.348
重排/规则甾烷		0.093	0.121	0.084	0.071	0.091	0.083	0.096	0.038	0.070
低/高分子甾烷		0.025	0.022	0.017	0.011	0.017	0.017	0.018	0.009	0.014
甾烷/藿烷		0.573	0.511	0.672	0.85	0.566	0.491	0.493	0.888	0.613
C ₂₇ /C ₂₉ 规则甾烷		0.563	0.523	0.569	0.562	0.556	0.526	0.529	0.510	0.550

示原油主要来自相邻的三河次凹阜二段源岩,仅西南部的个别井位,如程1、崔7井可能有少量原地或近源成熟度稍低的阜二段烃源岩形成的烃类的混入,致使原油成熟度偏低(表1)(另文讨论)。原油、烃源岩的地质地球化学综合研究揭示,西斜坡原油具有一致的成因类型。

4 油气运移讨论

4.1 油气运移分馏机理

吡咯类化合物具有较强的极性,吡咯类杂环上 N-H 原子易于与地层中的有机质或粘土矿物上的负电性原子(如氧)形成氢键^[3],从而产生吸附作用(图1),其作用强度取决于吡咯类化合物的烷基取代程度及相对

于吡咯氮官能团的烷基取代位。随着油气运移距离的增加,原油中吡咯类化合物的绝对丰度会降低,不同结构异构体会发生较明显的运移分馏效应^[9],如氮官能团屏蔽型异构体(如1,8-二甲基咪唑)相对于半屏蔽(如1,4-二甲基咪唑)、暴露型异构体(如2,7-二甲基咪唑)富集;高分子量咪唑、苯并咪唑相对于低分子量对应物富集等。二苯并咪唑—氧芴、二苯并咪唑—硫芴为骨架类似于吡咯类的杂原子化合物(图1),因 O、S 原子上不具备 H 原子,其极性可能不及吡咯类化合物,这已为实际观察所证实^[10]。但相对于不含杂原子的芴系列等烃类化合物,氧芴、硫芴系列有较强的极性,其中的杂原子有给电子的共轭效应,能使杂环活化;相对于碳原子,氧、硫更容易容纳正电荷,使有关化

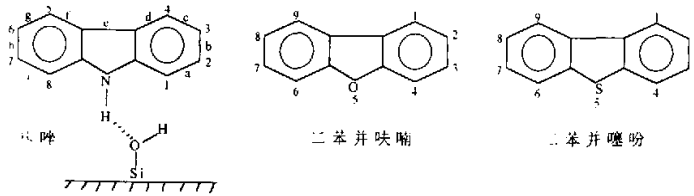


图1 咪唑、二苯并呋喃、二苯并噻吩分子结构及吡咯类化合物吸附机理示意图

Fig.1 Molecular structure of carbazole, dibenzofuran and dibenzothiophene, and formation of hydrogen bond between carbazole and hydroxyl

学反应易于进行^[11]。

4.2 吡咯类化合物运移分馏效应分析

西斜坡各井原油中吡咯类化合物丰度差异显著,由东北至西南,吡咯类化合物绝对丰度从高6~4井的89.6 μg/g 降至阳1井的5.1 μg/g(图2),二次运移效应显著。而油与岩之间初次运移分馏效应更为明显,如三河次凹河参1井阜二段两个层位源岩可溶物中吡咯类化合物的丰度分别为127.7、133.0 μg/g,远远高于原油中吡咯类化合物的丰度(均值33.1 μg/g),指示吡咯类化合物具有较强的吸附作用。其原因在于,烃源岩相对于储层具有更高丰度的原地有机质与粘土矿物含量,大量的吡咯类化合物被其吸附、包裹。

西斜坡油-岩、油-油间吡咯类化合物的分馏效应不仅体现于绝对丰度的降低,也体现于不同结构的单体化合物间:1)因氮原子屏蔽程度不同所表现的异构体分馏效应,如1,8-/NEX's-DMC(图3a)、1,8-/2,4-DMC、1,8-/2,5-DMC、1,8-/1,6-DMC、1,8-/NPE's-DMC(DMC-二甲基咪唑,NPE's-氮官能团半屏蔽型异构体总和)、A/B(C₃-咪唑中屏蔽与半屏蔽异构体的比值)等参数有随油气运移距离增加而增加的趋势(图3a,b);2)因烷基取代程度不同而表现出的分馏效应,如(C₅+C₆)/(C₁+C₂)-咪唑、(C₃+C₄)/(C₀+C₁)-苯并咪唑、ΣDMC/ΣMC、ΣTMC/ΣMC(TMC、MC分别代表三甲基、甲基咪唑)随油气运移距离的增加而增加(图3c,d)。与吡咯类化合物丰度变化相一致,以上异构体参数指示西斜坡原油主体运移方向为东北-西南向。

值得提出的是,程1井原油中吡咯类化合物的丰度相对较低,可能指示较远的油气运移距离,但吡咯类化合物运移参数出现矛盾现象,部分参数指示运移效应较弱,如1-/4-MC、1,8-/NEX's-DMC(图3a)、1,8-/2,4-DMC、1,8-/(1,4+1,5)-DMC、苯并[a]咪唑/苯并[c]咪唑;部分参数指示运移效应较强,如(C₅+C₆)/(C₁+C₂)-咪唑、(C₃+C₄)/(C₀+C₁)-苯并咪唑(图3d),说明该井原油可能混有其它近源烃类,这与其原

油成熟度较低相一致(表1)。崔7井原油成熟度也偏低,同样可能混有部分近源低熟烃类。此外,崔7井吡咯类化合物丰度及部分参数显示运移效应强于西侧的南湖、范庄(图2、图3d),推测该井部分油气为构造运动过程中已聚集于高部位(如范庄、南湖油田)的油气的回流并被断层封隔所致(西斜坡断层极其发育),西4井原油部分参数显示运移效应强于范1井,似乎与此推论相吻合(图2、图3c,d)。

吡咯类化合物运移效应分析指示,西斜坡原油在主要油气来自三河次凹的前提下,局部有近源低熟烃类的混入;在主体油气运移方向为自东北向西南的格局下,因地质、构造条件的复杂性,局部有油气内部调整现象。西斜坡带断层极其发育,大多断层走向顺着斜坡方向,油气除通过层间运移方式外,断层可能为重

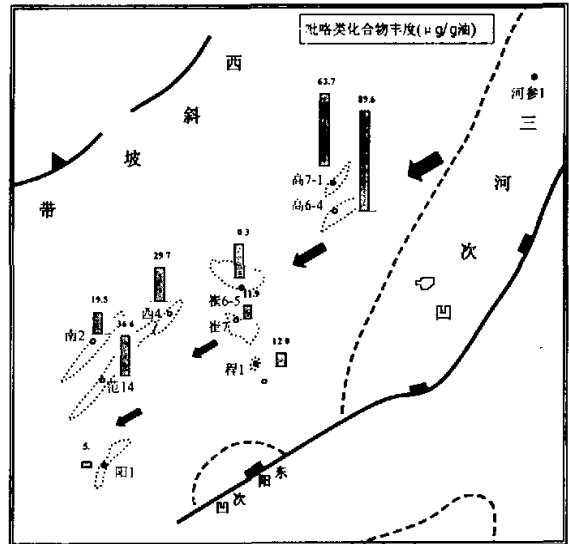


图2 原油中可定性吡咯类化合物的丰度变化指示油气运移的方向 (箭头指示油气运移方向,下同)

Fig.2 Abundance of pyrrolic nitrogen compounds in oils from Xixiepo area

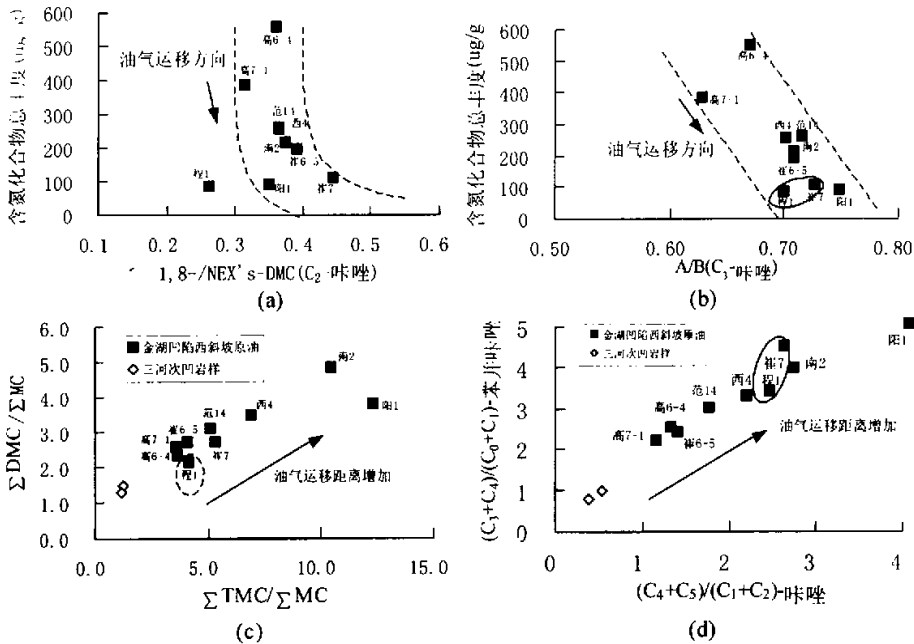


图3 吡咯类化合物油气运移分馏效应

Fig. 3 Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in the oils during migration

要的油气运移通道。

4.3 氧芴、硫芴系列油气运移分馏效应探讨

由吡咯类化合物较强的运移分馏效应,促使笔者对与其具有相同骨架的含氧、硫杂原子化合物的油气运移分馏效应展开研究。观察表明^[10],在一定的成熟度范围内,原油、烃源岩中结构相似的吡咯类化合物、氧芴、硫芴系列化合物丰度具有良好的正相关性,可能指示成因的相似性(另文讨论)。与吡咯类化合物类似,油源岩中氧芴系列的丰度明显高于原油,但其在这两种介质中的丰度差异不及吡咯类化合物,如三河次凹河参1井阜二段三个层位烃源岩中氧芴的平均丰度为163.7 μg/g,对应原油中氧芴的平均丰度为100 μg/g,但油岩中吡咯类化合物的丰度差异达4倍之多(前文已述),暗示氧芴的极性可能低于吡咯类。而在三种结构相似的杂原子化合物中,硫芴系列的极性可能最弱,从油、岩中硫芴系列的丰度差异不太显著(平均丰度分别为84.6、83.8 μg/g)可以推测。以上实际观察与这三类化合物的化学性质特征相吻合。从其基本单元—噻吩、咪唑、吡咯的化学性质来看,噻吩最为稳定(与环张力的大小有关),噻吩环中∠SCC与∠CCC比咪唑、吡咯环中相应的键角大,也即与正常键角(120°)偏差较小,故张力也较小;从偶极距大小来看,吡咯、咪唑、噻吩分子中杂原子的偶极距分别为1.81D、0.70D、0.51D^[11],显示极性依次降低且吡咯的极

性远远大于后两者。吡咯类、氧芴、硫芴化学性质不同于其基本单元,但从基本单元的相对化学活性,可推测其相对活性。理论与实际观察似乎确认,氧芴、硫芴作为基本分子骨架与吡咯类相同的杂原子化合物,在油气运移中的效果不及吡咯类含氮化合物。

尽管不同极性、大小、立体化学结构化合物运移分馏效应表现不同,但某种馏分或单体化合物在油气运移过程中因吸附亏损导致绝对丰度的降低却是一种统一的趋势。图4为西斜坡原油中三芴系列的丰度分布特征,表现出与吡咯类化合物相同的变化趋势,较好地指示了油气运移的方向。值得提出是,不具杂原子的芴系列在油气运移过程中丰度的降低亦非常明显,推测其显著的变化可能与吸附作用和成熟度的微小差异有关,较之于氧芴、硫芴,芴系列对成熟度的变化可能更为敏感。按England等的油气充注模式^[12],早期生成的远离生油中心的原油成熟度小于后期生成的靠近生油中心的更为成熟的原油,沿着油气运移的方向,一般存在一定的原油成熟度梯度,西斜坡也不例外。需指出的,除个别原油外,西斜坡原油成熟度的差异(表1)较之于上述非烃、芳烃馏分丰度的变化极为微弱,故油气运移乃导致丰度差异的根本原因。

4.4 烃类组分丰度变化反映油气运移趋势

在运移过程中,原油族组分会发生分馏作用,从内部相对组成来说,轻馏分会逐渐增加、重馏分会逐渐降

低。因从柱色谱分离切割的族组分有较大的误差,故难以有效地指示油气运移趋势,使用标样定量方法可以有效降低各种系统与偶然误差。西斜坡地区通过标样共注所计算的芳烃馏分绝对丰度分布,有效地指示了油气运移的方向(图5)。值得注意的是,对比研究发现,绝对定量方法可能并不能保证每一种馏分或生物标志物在油气运移过程中都绝对有效,极性相对较强的高分子量化合物应用效果可能更好。

5 结语

(1) 西斜坡原油中吡咯类含氮化合物具有较强的油气运移分馏效应,绝对丰度与运移参数一致指示主要油气来自相邻的三河次凹,主体运移方向为东北至西南向;三芴系列、芳烃馏分的绝对定量分析结果与之相吻合;

(2) 与吡咯类化合物具有相似骨架的杂原子化合物—氧芴和硫芴的油气运移分馏效应不及吡咯类化合物,但可能优于非杂环类生物标志物。氧芴、硫芴等杂原子极性化合物在油气运移中的应用有待进一步研究;

(3) 绝对定量技术在油气运移研究中具有广泛前景,其在有机地球化学其它领域的研究中可能也具有重要意义。

参考文献

- 1 彼得斯 KE,莫尔多万 JM 著.姜乃焯等译.生物标记化合物指南—古代沉积物和石油中分子化石的解释[M].北京:石油工业出版社,1995.188~189
- 2 李素梅,刘洛夫,王铁冠等.吡咯类化合物与生物标志物油气运移效果对比研究(“全国第四届油气运移学术研讨会”论文专辑)[J].石油勘探与开发,2000,27(4):95~98
- 3 Dorbon M, Schmitter J M, Garrigues P, et al. Distribution of carbazole derivatives in petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1984, 7:110~120
- 4 Li M, Larter SR, Stoddart D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration-Derivation of migration related geochemical parameters[A]. In: Cubitt J M, England W A, eds. The Geochemistry of Reservoirs[C]. Geological Society Special Publication, 1995, 86:103~123
- 5 李素梅,张爱云,王铁冠.朝长地区原油中的有机氮化合物及其应用[J].现代地质, 1999, 13(4):444~451
- 6 刘洛夫,毛东风.石油运移研究的新方法[J].地球科学进展, 1996, 11(6):607~610
- 7 王铁冠,李素梅,张爱云等.应用含氮化合物探讨新疆轮南油田油气运移[J].地质学报, 2000, 74(1):85~92
- 8 Li M, Larter SR, Stoddart D, et al. Practical liquid chromatographic separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterisation of geochemical samples[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64:1 337~1 344
- 9 李素梅,王铁冠,张爱云等.原油中吡咯类化合物的分布特征及其地球化学意义[J].沉积学报, 1999, 17(2):312~317
- 10 李素梅,庞雄奇,金之钧等.沉积物中氮硫氧杂环芳烃的分布特征及其地球化学意义[J].地球化学,特刊
- 11 刑其毅,徐瑞秋,周政等.基础有机化学[M].北京:高等教育出版社,1994.869~916
- 12 England & Mackenzie A S, Mann D M, et al. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface[J]. Journal of the Geological Society, London, 1987, 144:327~347

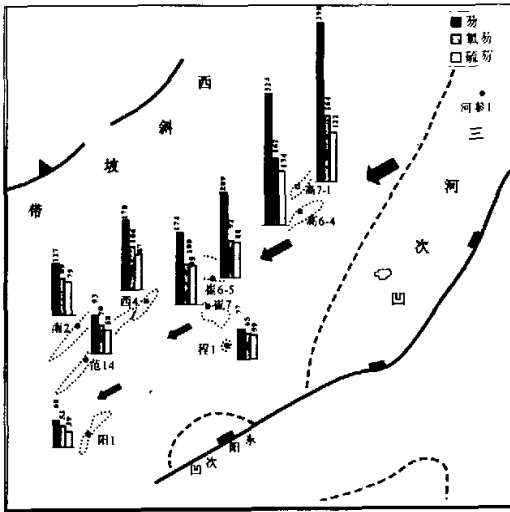


图4 原油中氧芴、硫芴、芴绝对丰度(µg/g)分布特征
Fig.4 Abundance of dibenzofuran, dibenzothiophene and fluorene in the oils

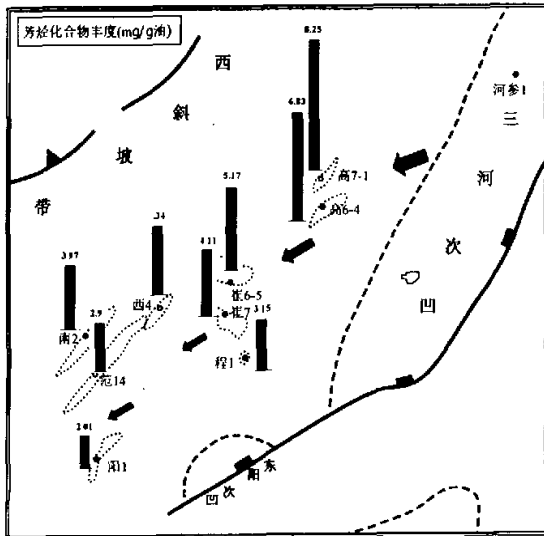


图5 原油中芳烃丰度变化指示油气运移的方向
Fig.5 Abundance of aromatic fractionation in the oils showing the migration direction

Oil Migration Study of the Western Slope, Jinhua Depression of Subei Basin, Eastern China

LI Su-mei^{1,2} ZENG Fan-gang³ PANG Xiong-qi¹ JIN Zhi-jun¹

LI Mao-wen² XU Zheng-long⁴

1(Petroleum University, Beijing 102200)

2(Geology Survey of Canada, Calgary Canada)

3(School of Environment and Resource, Renmin University of China 100872)

4(Jiangsu Petroleum Exploration Bureau, Yangzhou Jiangsu 225000)

Abstract

Oil migration effect of the western slope, Jinhua Depression of Subei Basin, Eastern China is observed on the base of detailed work of investigating genetic mechanism and source rock of the petroleum. The methods of the study adopted include non-hydrocarbon and absolute quantitative analysis of biomarkers and the other kind of the compounds in different fractions by co-injection of standard compounds. The main method is emphasized on studying the migration fractionation effect of pyrrolic nitrogen compounds in the oil. The other two kind compounds' migration fractionation effect is also observed, which are dibenzofuran and dibenzothiophene series with the similar molecular structure as the pyrrolic nitrogen compounds. The result indicates that the pyrrolic nitrogen compound in the oil has apparent migration fractionation effects, which infer the oil migration direction of the area is from northeast to southwest, and the Shanghe Sag is the main source-cooker of the oil.

The migration fractionation effects could also be observed in the other two kind compound series-dibenzofuran and dibenzothiophene bearing oxygen and sulfur heteroatom respectively, which make the compounds having strong polarity too. However, their fractionation effects are not apparent as the nitrogenic compound. The migration fractionation effects of the three compounds increase according to the order of dibenzothiophene, dibenzofuran and nitrogen compounds, which infer the polarity of the three kind compounds increasing according to the order. It is probably the heteroatoms in the compounds determining the chemical characteristics of the compounds.

The results also indicate that the absolute quantitative analysis is very useful in study petroleum migration, the migration fractionation effect could be observed from the abundance variation of some high molecular compounds, especially the heterocyclic compounds such as NSO' compounds mentioned above.

Key words pyrrolic nitrogen compounds dibenzofuran dibenzothiophene absolute quantitative analysis migration effect.