

高邮凹陷韦庄地区原油吡咯类含氮化合物运移分馏效应

刘小平^{1,2}, 徐 健³

1. 石油大学盆地与油藏研究中心, 北京 102249

2. 石油大学教育部石油与天然气成藏机理重点实验室, 北京 102249

3. 中石化江苏油田分公司地质科学研究院, 江苏扬州 225009

摘要: 高邮凹陷韦庄地区具有正常和轻微生物降解 2 类原油, 对油气运移方向一直存在争议. 根据 2 类原油中含氮化合物浓度、屏蔽型含氮化合物的相对含量与反映原油生物降解的地化参数 C_{21}^-/C_{22}^+ 、 Pr/nC_{17} 等指标的对比研究, 发现生物降解作用对该区原油中含氮化合物的相对含量及其分布影响不明显, 运移作用仍然是造成含氮化合物分馏的主要因素. 自东向西、东北向西南方向, 韦 X11 井、韦 6—2 井、韦 5—19 井、韦 8 井原油中屏蔽型吡咯的相对含量依次增大, 分别为 11.62%, 10.66%, 12.70%, 13.88%; 暴露型吡咯的相对含量则表现出相反的变化趋势, 分别为 30.60%, 28.56%, 26.43%, 24.62%. 由此明确了本区油气自东、东北方向向西、西南方向注入, 深凹带和车逻鞍槽提供了主要油源.

关键词: 吡咯类化合物; 生物降解; 油气运移; 高邮凹陷.

中图分类号: P618.130

文章编号: 1000-2383(2004)04-0461-06

收稿日期: 2004-03-18

Migration Fractionation Effects of Pyrrolic Nitrogen Compounds of Crude Oil in Weizhuang Area, Gaoyou Sag

LIU Xiao-ping^{1,2}, XU Jian³

1. Basin & Reservoir Research Center, University of Petroleum, Beijing 102249, China

2. Key Laboratory for Hydrocarbon Accumulation Mechanism, University of Petroleum, Ministry of Education, Beijing 102249, China

3. Geological Science Institute of Jiangsu Oilfield, SINOPEC, Yangzhou 225009, China

Abstract: The fractionation of pyrrolic nitrogen compounds has been applied widely on studying secondary hydrocarbon migration. As for a biodegraded crude oil, the effect of biodegradation on pyrrolic nitrogen compounds should be studied. The normal crude oil occurs in the reservoirs of Wei 2, Wei 9 and Wei 11 in Weizhuang area of Gaoyou sag, but the oil with little biodegradation occurs in reservoirs of Wei 5, Wei 6 and Wei 8. By comparison among concentration of nitrogen compounds, relative contents of pyrrolic N-H shielded carbazoles and parameters of C_{21}^-/C_{22}^+ , Pr/nC_{17} , the results show that slight biodegradation has little effects on the relative contents and distribution of pyrrolic nitrogen compounds, but has certain effect on its concentration. Hence, variation of relative contents of pyrrolic nitrogen compounds would imply the secondary migration direction of hydrocarbon. The results indicate that hydrocarbon originated from the deep depression zone and Che-luo saddle and injected westward and southwestward in Weizhuang area.

Key words: pyrrolic nitrogen compounds; biodegradation; hydrocarbon migration; Gaoyou sag.

利用吡咯类含氮化合物的分馏作用已成为研究非运移因素, 如生源沉积环境、生源母质类型、成熟度、生物降解等因素对含氮化合物均有一定影响, 但石油二次运移的一种重要手段, 除运移因素外, 其他

对于同一地区、来自于同一母源的原油,运移效应是控制含氮化合物分布的主要因素(Li *et al.*, 1995; 李素梅等, 1999; 黎茂稳, 2000). 生物降解作用对含氮化合物的影响机理目前尚不十分清楚,前人的实验室工作(Fedorak and Westlake, 1984)表明混合的微生物种群能够降解原油中各种各样的烷基吡啶类,但天然微生物降解作用对生物降解原油中吡啶类含氮化合物分布的影响程度仍有待研究. Li *et al.* (1997)曾指出:当涉及生物降解的油气藏系统时,吡啶类含氮化合物的应用应当谨慎. 最近的研究结果表明,微生物的降解作用对原油中吡啶类化合物有一定影响. 张春明等(1999)对取自辽西部坳陷冷东断裂带的不同降解级别的原油样品做了分析,发现轻度的微生物降解作用对原油中性吡啶类化合物并没有明显的影响;对于中等降解的原油,随降解程度的增加,吡啶、甲基吡啶、 C_2 -吡啶浓度呈现规律性的减小;对于严重降解原油,中性吡啶类化合物浓度则显著降低. 吡啶、甲基吡啶、 C_2 -吡啶的相对百分含量在非严重降解原油中并没有明显的变化;而在严重降解原油中,吡啶和甲基吡啶明显降低, C_2 -吡啶则升高. 二甲基吡啶类屏蔽型、半屏蔽型、裸露型 3 类异构体的相对百分含量,在非严重降解原油中无明显变化;在严重降解原油中,屏蔽型和裸露型增加,而半屏蔽型增加(张春明等, 1999). 由此可见,在利用中性吡啶类化合物指标研究油气运移时要考虑降解因素的影响,分析生物降解对吡啶类化合物的影响方式有助于了解吡啶类化合物的有关特性. 目前,生物降解对吡啶类化合物的影响方式还需进行系统研究.

韦庄地区位于高邮凹陷北斜坡西段,为一系列近东西向南掉断层组成的长条形断鼻构造群. 目前已发现韦 2、韦 5、韦 6、韦 8、韦 9、韦 10 和韦 11 等含油断块,主要含油层位为 E_1f_{2+1} 段,部分井区原油存在一定程度的生物降解. 油源对比研究已证实该地区原油来自 E_1f_2 段泥岩烃源岩,但可能的供油源区有 3 个,一是位于该区东侧的深凹带油源区,二是位于该区东北方向的车逻鞍槽,三是该区西南方向可能存在的秦栏次凹. 江苏油田 3 次资评研究(2000)认为该区的油源主要来自秦栏次凹与深凹带 2 个油源区. 本次通过补充原油样品,进行中性吡啶类化合物指标研究,对该区油源方向及运移路径得出新的认识.

1 原油生物降解作用及其对中性吡啶类化合物分布的影响

韦庄地区韦 5、韦 6 和韦 8 油藏原油饱和烃色谱资料显示原油中仍保存有完整的正构烷烃系列,只有低碳数正构烷烃含量有所降低,这几个油藏原油的 C_{21}^-/C_{22}^+ 、Pr/Ph 值较韦 2、韦 9、韦 11 正常原油值偏低, Pr/ nC_{17} 、Ph/ nC_{18} 值则有所增大;生物降解作用对甾萜烷生物标记物的影响甚微,各井甾萜烷的组成与分布十分相近,既反映了油源的一致性,同时也说明该区生物降解程度轻微(图 1, 表 1). 原油的微生物降解程度与其粘度具有颇佳的对应性(张春明和胡伯良, 1998),按原油粘度可将原油划分为 4 个级别(张春明等, 1999):未降解(粘度 $< 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$),轻降解(粘度 $< 1\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$),中降解(粘度 $< 10\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)和严重降解(粘度 $> 10\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$). 韦庄地区原油从粘度上看,均小于 $1\,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,韦 5、韦 6 和韦 8 油藏具有轻微降解的特征;韦 5 块原油粘度为 $35.63 \sim 465.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,韦 8 块为 $116.8 \sim 195.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,韦 6 块为 $30.7 \sim 256.73 \text{ mPa} \cdot \text{s}$.

这种轻微生物降解对吡啶类含氮化合物的浓度及含氮化合物的相对分布究竟有何影响?由含氮化合物浓度(W)、屏蔽型含氮化合物的相对含量($1, 8 - / \sum \text{DMC}$)与反映原油生物降解的地化参数 C_{21}^-/C_{22}^+ 、Pr/ nC_{17} 交会图(图 2)可以看出,生物降解作用对该区原油中含氮化合物的相对分布的影响不甚明显(图 2a),但似乎对含氮化合物的浓度有一定影响,大部分生物降解原油的含氮化合物浓度较正常原油有所增高(图 2b),但韦 8 井生物降解原油却又表现出较低的含氮化合物浓度,根据该区油藏分布特点,显然很难用油气运移单一因素来解释这一浓度差异,现今含氮化合物的浓度特征实际上主要是运移和生物降解共同作用的结果,根据现有数据,生物降解单一因素对含氮化合物浓度的影响尚难以定论. 但可以肯定的是该区原油轻微的生物降解作用对含氮化合物的相对分布影响不大. 各油藏含氮化合物的相对分布在区域上呈现规律性变化,运移仍然是影响该区含氮化合物相对分布的主导因素,因而可以利用含氮化合物的相对分布研究该区油气运移.

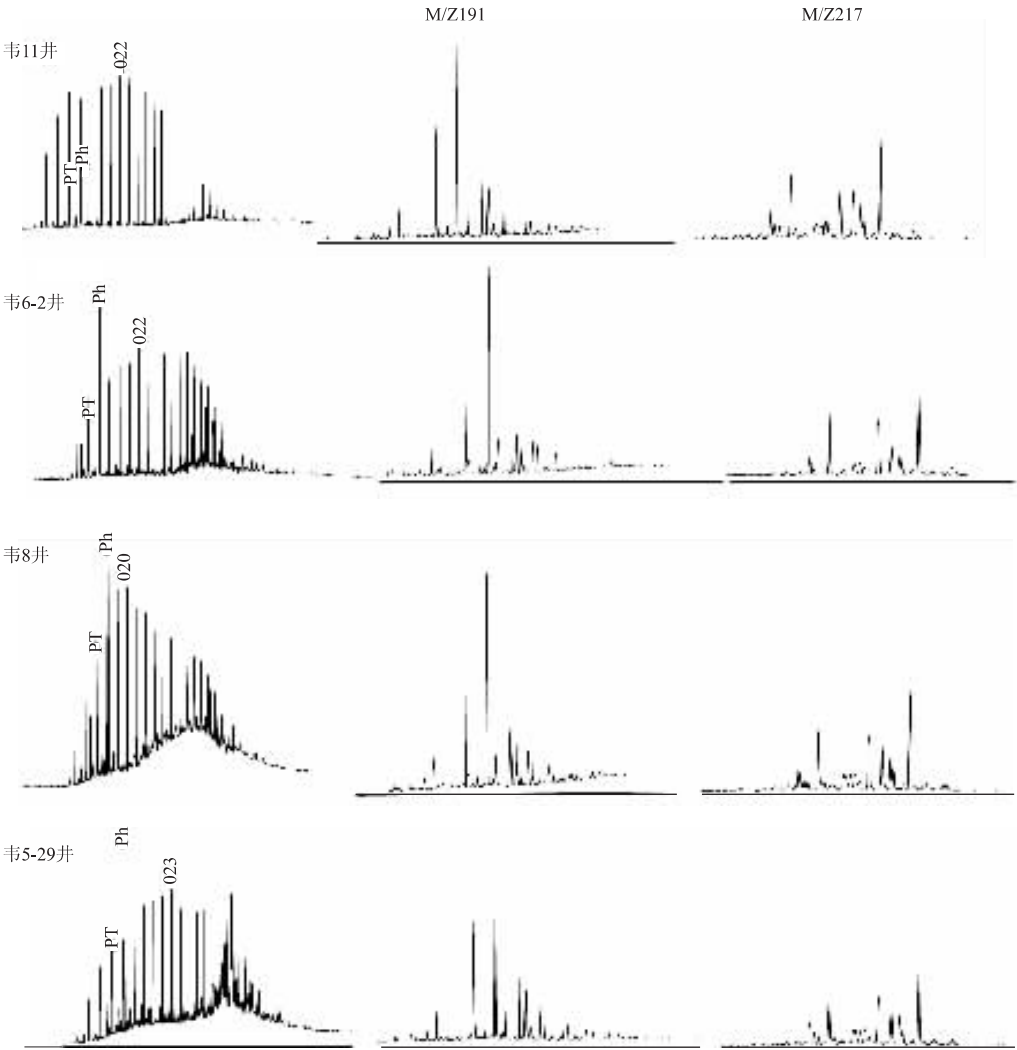


图 1 韦庄地区生物降解原油与正常原油饱和烃色谱、甾萜烷色质

Fig. 1 Saturated hydrocarbon chromatographs and sterans and trepan mass-chromatographs from normal oil and biodegraded oil in Weizhuang area

表 1 韦庄地区原油烃类地球化学参数

Table 1 Geochemical parameters of crude oil in Weizhuang area

井号	C_{21}^{-}/C_{22}^{+}	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}	Pr/Ph	Tm/Ts	甾萜烷			
						$C_{27}/\%$	$C_{28}/\%$	$C_{29}/\%$	C_{27}/C_{29}
韦 2	1.08	0.27	0.50	0.53	2.40	22.02	29.64	48.34	0.46
韦 5	0.44	0.63	1.46	0.40	2.51	23.23	27.62	49.15	0.47
韦 5-13	0.55	0.76	1.55	0.44	2.50	23.43	27.32	49.25	0.48
韦 5-18	0.48	0.91	1.85	0.35	2.62	23.94	29.33	46.73	0.51
韦 5-19	0.37	0.83	1.53	0.35	2.46	22.77	28.61	48.61	0.47
韦 5-21a	0.41	1.88	3.27	0.37	2.37	23.42	29.10	47.48	0.49
韦 5-29	0.44	1.28	2.74	0.36	2.52	25.60	28.34	46.06	0.56
韦 6-2	0.36	1.00	3.02	0.26	2.73	22.88	31.78	45.34	0.50
韦 8	0.27	0.61	1.30	0.19	2.61	23.45	26.60	49.96	0.47
韦 9	0.57	0.31	0.64	0.46	1.97	24.28	27.65	48.06	0.51
韦 X11	0.58	0.32	0.59	0.49	2.42	25.95	27.25	46.80	0.55

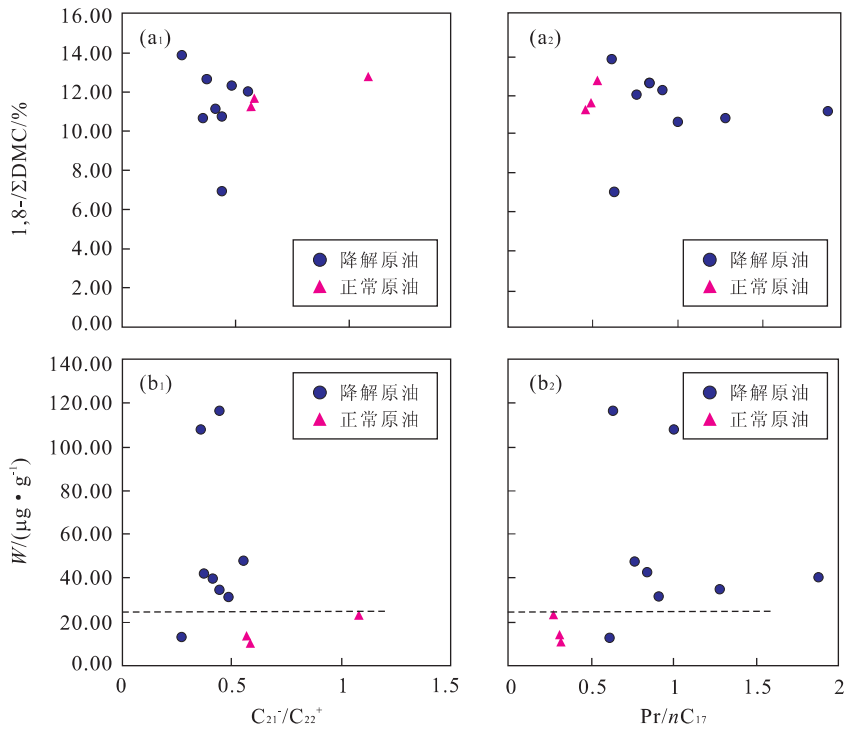


图 2 生物降解作用对原油中性吡咯类化合物浓度及相对分布影响分析

Fig. 2 Analysis of the effect of biodegradation on relative distribution of pyrrolic nitrogen compounds in crude oils

2 原油吡咯类化合物运移分馏效应

韦庄地区含氮化合物参数的相对分布表现出一定的运移分馏效应(表 2), 韦 X11 井和韦 6-2 井的屏蔽型吡啶相对浓度最低, 这 2 口井的参数 1,8-/ Σ DMC100%分别为 11.62%, 10.66%, 向西屏蔽型吡啶相对浓度呈逐渐增大趋势, 韦 5-19 井和韦 8 井的参数 1,8-/ Σ DMC100%最大, 分别为 12.70%, 13.88%; 而暴露型吡啶的相对浓度则表现出相反的变化趋势, 韦 X11 井、韦 6-2 井、韦 5-19 井、韦 8 井原油参数 NEX's-DMC/ Σ DMC100%分别为 30.60%, 28.56%, 26.43%, 24.62%。据此推测该区油气分别从韦 11 块和韦 6 块 2 个方向注入, 推断该区油源主要来自深凹带和车逻鞍槽, 油气自东、东北方向向西、西南方向运移, 该区构造自东向西抬升, 反映油气运移方向受构造控制(图 3)。由此看来本区不存在西南方向秦栏次凹的油源(地震资料解释成果也显示秦栏地区的有效烃源岩范围小, 其供油能力可能相当局限)。韦 5 块上的 6 口井(韦 5、韦 5-19、韦 5-13、韦 5-18、韦 5-21a、韦 5-29 井)的含氮化合物参数也清楚地反映了油气自东而西注入韦 5 块(图 4), 与该区总的运移方向一致。

表 2 韦庄地区原油中性吡咯类化合物运移参数

Table 2 Migration parameters of pyrrolic nitrogen compounds of crude oil in Weizhuang area

井号	层位	a	b	c	d	e	f
韦 5-19	E ₁ f ₁₊₂	1.46	12.70	26.43	0.21	0.48	42.48
韦 5-13	E ₁ f ₁₊₂	1.32	12.08	27.10	0.20	0.45	47.79
韦 5	E ₁ f ₁₊₂	0.69	6.99	35.64	0.12	0.20	116.56
韦 5-18	E ₁ f ₁₊₂	1.40	12.32	26.57	0.20	0.46	32.07
韦 5-21a	E ₁ f ₁₊₂	1.18	11.13	28.17	0.18	0.40	40.25
韦 5-29	E ₁ f ₁₊₂	1.16	10.80	28.31	0.18	0.38	34.96
韦 8	E ₁ f ₁	1.68	13.88	24.62	0.23	0.56	13.17
韦 6-2	E ₁ f ₁₊₂	1.18	10.66	28.56	0.18	0.37	107.94
韦 2	Ef ₁	1.55	12.77	33.95	0.24	0.38	23.00
韦 9	E ₁ f ₁₊₂	1.27	11.25	30.04	0.19	0.38	14.21
韦 X11	E ₁ f ₁	1.07	11.62	30.60	0.20	0.38	10.57

表中: a. 1,8-/2,4-DMC(屏蔽型二甲基吡啶与暴露型 2,4-二甲基吡啶浓度之比); b. 1,8-/ Σ DMC100%(屏蔽型二甲基吡啶在二甲基吡啶总量中的比例); c. NEX's-DMC/ Σ DMC100%(暴露型二甲基吡啶在二甲基吡啶总量中的比例); d. 1,8-DMC/NPE's-DMC(屏蔽型二甲基吡啶与所有半屏蔽型二甲基吡啶浓度的比); e. 1,8-/NEX's-DMC(屏蔽型二甲基吡啶与所有暴露型二甲基吡啶浓度之比); f. W(吡啶类化合物绝对浓度)。

从原油成熟度参数(甾烷 C₂₉20S/(20S+20R), 简称 SM)分布来看(图 3), 韦 6 块原油成熟度最低(SM 为 0.24~0.26), 与东北侧的庄 2 块原油成熟度(0.19~0.26)相当, 韦 11 块和韦 9 块原油成熟度

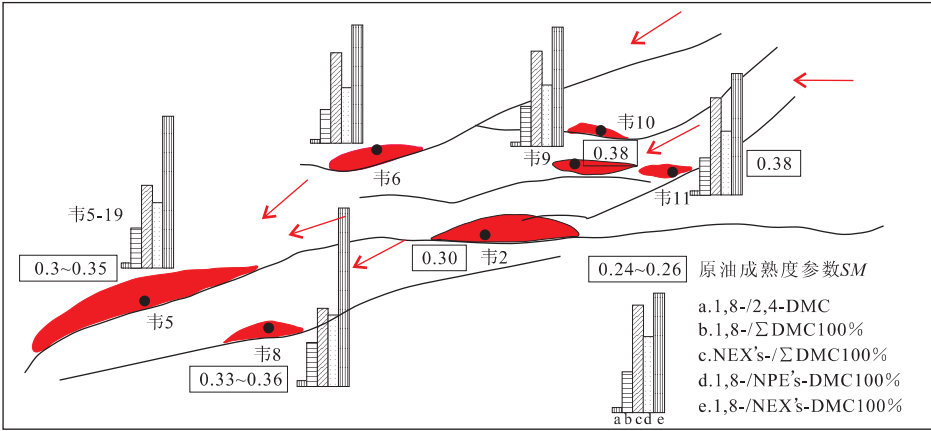


图 3 韦庄地区含氮化合物分布特征及其参数变化

Fig. 3 Distribution characteristics and parameters variation of pyrrolic nitrogen compounds in Weizhuang area

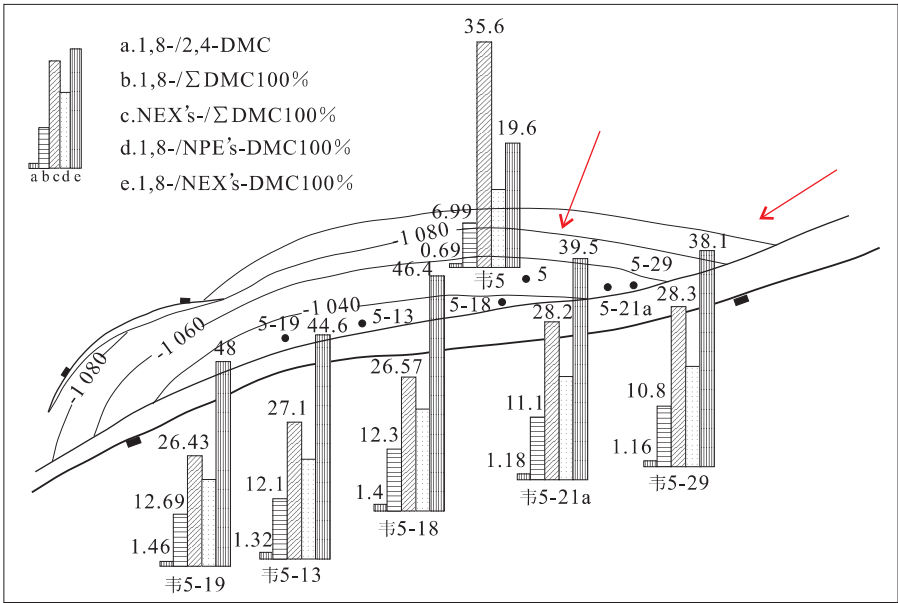


图 4 韦 5 块含氮化合物参数变化指示的油气运移方向

Fig. 4 Hydrocarbon migration direction of Wei 5 block indicated by the parameters variation of pyrrolic nitrogen compounds

最高(SM 为 0.38), 韦 2 块、韦 5 块和韦 8 块原油成熟度介于 0.3~0.36, 这一分布符合本区油气运移特点, 从另一侧面反映了油气运移方向, 即韦 6 块具有来自东北方向车逻鞍槽的油气, 而韦 11 块、韦 9 块则主要以东侧深凹带生烃灶提供油气为主, 韦 2 块、韦 5 块和韦 8 块油气除了深凹带来源外, 可能还有车逻鞍槽烃源岩的贡献。

3 结论

韦庄地区原油轻微的生物降解作用对其中性吡咯类化合物相对含量与分布基本没有影响; 原油中

性吡咯类化合物油气运移指标研究表明, 韦庄地区油源主要来自东侧深凹带和东北方向的车逻鞍槽油源区。针对 E_1f_{2+1} 段目的层来说, 本区储层和断层是重要的油气运移通道, 通道条件好, 使得深凹带和车逻鞍槽 E_1f_2 烃源岩生成的油气发生了较长距离 (大于 20 km) 的运移, 同时油源也很充足 (韦 5 块圈闭全充满)。但由于地层向西抬升, 储层埋藏变浅, 韦 6、韦 8、韦 5 等块原油遭受生物降解, 但降解程度轻微, 估计韦 5 块向西仍有成藏的可能性, 但对盖层条件的要求更为苛刻, 原油降解程度可能更高。从这一点来看, 处于较深部位的泰州组 (K_2t_1) 具有更好的保存条件, 成藏条件较好, 其运移通道条件应是下一

步勘探研究的重点.

References

Li,M. W. ,2000. Quantification of petroleum secondary migration distances; Fundamentals and case histories. *Petroleum Exploration and Development*, 27(4): 11—19 (in Chinese with English abstract).

Li,M. ,Larter,S. R. ,Stoddart,D. ,et al. ,1995. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration;Derivation of migration related geochemical parameters. In: Rbitt, J. M. , England, W. A. , eds. , The geochemistry of Reservoirs. *Geological Society Special Publication*, (86): 103—123.

Li,S. M. ,Wang,T. G. ,Zhang,A. Y. ,et al. ,1999. Geochemical characteristics and significance of the pyrrolic compounds in petroleum. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(2):312—317 (in Chinese with English abstract).

Zhang,C. M. , Hu, B. L. , 1998. A geochemical prediction model for crude oil viscosity. In:Lin,R. Z. ,ed. ,Oil/gas

exploration and reservoir geochemistry. Petroleum Industry Press,Beijing,66—70 (in Chinese).

Zhang,C. M. , Zhao, H. J. , Mei, B. W. , et al. ,1999. Effect of biodegradation on carbazole compounds in crude oils. *Oil & Gas Geology*, 20(4): 341—344 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

黎茂稳,2000. 油气二次运移研究的基本思路 and 几个应用实例. 石油勘探与开发, 27(4): 11—19.

李素梅,王铁冠,张爱云,等,1999. 原油中的吡咯类化合物的地球化学特征及其意义. 沉积学报, 17(2): 312—317.

张春明,胡伯良,1998. 一种原油粘度的地球化学预测模型. 见:林王子. 油气勘探与油藏地球化学. 北京:石油工业出版社,66—70.

张春明,赵红静,梅博文,等,1999. 微生物降解对原油中卟啉类化合物的影响. 石油与天然气地质, 20(4): 341—344.

(上接 456 页)

103—123.

Li,S. M. , 1999. Nonhydrocarbons geochemistry: Isolation, distribution and application of NSO compounds. Geological Publishing House,Beijing, 74—86 (in China).

Li,S. M. ,Wang,T. G. ,Zhang,A. Y. ,et al. ,1999. Characteristics of pyrrolic compound in crude oils and its significance. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(2): 312—317 (in Chinese with English abstract).

Li,S. M. ,Pang,X. Q. ,Li,M. W. ,et al. ,2002. Characteristics of pyrrolic nitrogen compounds and their geochemical significance in oils and rocks of Bamianhe oilfield, eastern China. *Geochimila*, 31(1): 1—7 (in Chinese with English abstract).

Li,S. M. ,Wang,T. G. ,Zhang,A. Y. ,2000. Effect of maturity on pyrrolic nitrogen compounds. *Scientia Geologica Sinica*, 9(2): 227—236.

Snyder,L. R. ,Buell,B. E. ,1968. Nitrogen and oxygen compound types in petroleum; A general separation scheme. *Analytical Chemistry*, 40: 1295—1302.

Wang,T. G. ,Li,S. M. ,Zhang A. Y. ,et al. ,2000. Application of pyrrolic compound in oil-gas migration at Lun-nan oilfield. *Acta Geologica Sinica*, 74(1): 85—92 (in Chinese with English abstract).

Zhu,Y. M. ,Fu,J. M. ,Sheng,G. Y. ,et al. ,1997. Geochemical significance of pyrrolic nitrogen compounds in the oils of Tarim basin. *Chinese Science Bulletin*, 42(23): 2528—2531 (in Chinese).

附中文参考文献

陈建渝,刘从印,张树林,等,1997. 原油中生物标志物的组成是成藏史的反映. 地球科学——中国地质大学学报, 22(6): 97—102.

李素梅,1999. 非烃(吡咯类、酚类)地球化学研究:方法、分布特征与应用. 北京:地质出版社,74—86.

李素梅,王铁冠,张爱云,等,1999. 原油中吡咯类化合物的地球化学特征及其意义. 沉积学报, 17(2): 312—317.

李素梅,庞雄庞,黎茂稳,等,2002. 低熟油、烃源岩中含氮化合物分布规律及其地球化学意义. 地球化学, 31(1): 1—7.

王铁冠,李素梅,张爱云,等,2000. 应用含氮化合物探讨轮南油田油气运移. 地质学报, 74(1): 85—92.

朱扬明,傅家谟,盛国英,等,1997. 塔里木盆地不同成因原油吡咯氮化合物的地球化学意义. 科学通报, 42(23): 2528—2531.