

南堡凹陷原油高分辨质谱特征及其地球化学意义

万中华¹, 李素梅^{1,2*}, 王政军³, 任苗颂³, 张红臣³, 孟祥兵^{1,2,4}, 孙爱艳³

1. 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249

2. 中国石油大学盆地与油藏研究中心, 北京 102249

3. 中国石油冀东油田公司勘探开发研究院, 河北唐山 063004

4. 中国石油新疆油田分公司重油开发公司, 新疆克拉玛依 834000

摘要: 南堡凹陷深部油气资源丰富, 油气成因研究薄弱。首次采用高分辨质谱(负离子电喷雾离子源(electrospray ionization, 简称 ESI)傅里叶变换离子回旋共振质谱(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, 简称 FT-ICR MS)技术对南堡凹陷原油中杂原子化合物的组成与分布特征及其地球化学意义进行了研究。应用负离子 ESI FT-ICR MS 检测出 9 种主要杂原子组合类型, 分别为 N_1 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 N_1O_3 、 N_2 、 O_1 、 O_2 、 O_3 和 O_4 类, 其中 N_1 、 O_1 和 O_2 类在所有样品中普遍存在且相对丰度较高。经研究发现成熟度对原油中 N_1 、 O_1 类化合物碳数分布、缩合度有明显的控制作用。实验观察到 N_1 类 DBE(等效双键数)=12, 15 的高低分子量同系物相对丰度参数 C_{16-20}/C_{21-50} -DBE₁₂- N_1 和 C_{20-24}/C_{25-50} -DBE₁₅- N_1 、 N_1 类缩合度参数 DBE₁₂/DBE₉- N_1 及 O_1 类缩合度参数 DBE₈₋₉/DBE₄- O_1 与成熟度指标 Ts/Tm、TMNr 具有良好的相关性, 认为它们可作为该区原油成熟度评价指标, 反映烃类演化的热动力学原理。南堡凹陷不同层系原油高分辨质谱特征有明显差异, 指示其可应用于母源岩性识别。综合研究认为, FT-ICR MS 在成熟度评价、油气成因与油源识别等方面地球化学意义显著, 其在油气地球化学理论研究和油气勘探中具有潜在的应用价值。

关键词: 南堡凹陷; 原油; 高分辨质谱; 成熟度; 地球化学。

中图分类号: P618.13

文章编号: 1000-2383(2015)11-1834-12

收稿日期: 2015-06-06

Characterization of Crude Oils from Nanpu Depression by High Resolution Mass Spectrometry and Its Geochemical Significance

Wan Zhonghua¹, Li Sumei^{1,2*}, Wang Zhengjun³, Ren Miaosong³, Zhang Hongchen³, Meng Xiangbing^{1,2,4}, Sun Aiyang³

1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

2. Research Center of Basin and Reservoir, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

3. Research Institute of Exploration and Development, Jidong Oilfield Company, PetroChina, Tangshan 063004, China

4. Heavy Oil Development Company, Xinjiang Oilfield, PetroChina, Karamay 834000, China

Abstract: Nanpu depression is abundant in deep oil and gas resources, but the origin of the hydrocarbon is still unclear. High resolution mass spectrometry (negative-ion electrospray ionization (ESI) Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS)) is utilized to carry out the composition and distribution of heteroatom compounds of crude oils from the Nanpu depression and its geochemical significance for the first time. The heteroatoms, N_1 , N_1O_1 , N_1O_2 , N_1O_3 , N_2 , O_1 , O_2 , O_3 and O_4 class species, were identified by negative-ion ESI FT-ICR MS. And N_1 , O_1 , O_2 class species are universal in all samples with higher relative abundance. It is found that thermal maturity obviously controls the distribution of carbon numbers and the degree of condensation of N_1 and O_1 class species. It is observed that parameters like C_{16-20}/C_{21-50} -DBE₁₂- N_1 , C_{20-24}/C_{25-50} -DBE₁₅- N_1 , N_1 class condensation parameters DBE₁₂/DBE₉- N_1 and O_1 class condensation parameters DBE₈₋₉/DBE₄- O_1 with maturity indicators Ts/Tm, TMNr have good correlation, and they can be used as maturity evaluation indicators, reflecting the thermodynamic principle of hydrocarbon evolution in Nanpu depression. The high resolution mass spectrometry characteristics of crude oils from different layers in Nanpu depression have obvious differences, indicating that they can be used for source rock identification. The study concludes that FT-ICR MS has significant geochemical significance in maturity evaluation, oil and gas origin and source identification, and it has potential application value in oil and gas earth chemistry theory research and oil and gas exploration.

基金项目: 国家重大专项基金项目(No. 2011ZX05006-006-02-006); 国家自然科学基金项目(No. 41473047); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(No. 20120007110002); 中国石油大学油气资源与探测国家重点实验室基金项目(No. PRP/indep-1-1101)。

作者简介: 万中华(1986-), 男, 博士研究生, 主要从事化石能源形成与富集机制研究。E-mail: wan007_hi@163.com

* 通讯作者: 李素梅, E-mail: smli@cup.edu.cn

C_{25-50} -DBE $_{15}$ -N $_1$, DBE $_{12}$ /DBE $_9$ -N $_1$ and DBE $_{8-9}$ /DBE $_4$ -O $_1$ have a good correlation with Ts/Tm and TMNr. They could be used as indicators of thermal maturity of crude oils in the depression, reflecting the kinetics of thermal evolution of hydrocarbons. Significant difference was found among different layers of oils detected by negative-ion ESI FT-ICR MS, indicating that it can be applied to characterize source rocks. After a comprehensive investigation, we believe that FT-ICR MS technique is applicable in multiple geochemical aspects, such as maturity level estimation and source rock and relevant hydrocarbons determination. FT-ICR MS is significant in both the compositional characterization of the NSO compounds and the application in petroleum exploration.

Key words: Nanpu depression; crude oil; high resolution mass spectrometry; maturity; geochemistry.

石油主要由非极性烃类化合物组成,极性化合物(如含氮、硫、氧及金属化合物)在绝大多数原油中只占很小的一部分(通常小于 15%) (Altgelt and Boduszynski, 1994),但是蕴含丰富的地球化学信息,如生源(Hughey *et al.*, 2002; Barrow *et al.*, 2003; Pakarinen *et al.*, 2007; Stanford *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2011a)、原始沉积环境(Chakhmakhchev and Suzuki, 1995)、热成熟度(Hughey *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2011b, 2012; 李素梅等, 2013a, 2013b)等相关信息,传统的技术手段(如 GC(gas chromatography)、GC-MS(gas chromatography-mass spectrometry)、GC-MS-MS(gas chromatography-mass spectrometry-mass spectrometry))对于 NSO 杂原子化合物而言,所能检测的范围非常局限(李素梅等, 2013)。FT-ICR MS(Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry)可大大拓宽对 NSO 化合物的检测范围。目前国内外利用 FT-ICR MS 对石油组分的分析,主要集中于石油化工领域,侧重于研究 NSO 杂原子化合物在化学处理过程中的转化规律(Klein *et al.*, 2006; 刘颖荣等,

2010; Tong *et al.*, 2013; 徐春明等, 2013),对于其在地质体中的分布状态及受地质因素影响所发生变化的研究相对较少。FT-ICR MS 的地球化学研究意义及其在油气勘探中的应用尚处于初步探索阶段,但应用前景广阔(Li *et al.*, 2011b, 2012; 李素梅等, 2013)。前人对南堡凹陷原油及烃源岩饱和烃、芳烃的地球化学特征进行了大量研究(贾齐山等, 2006; 李素梅等, 2008, 2011; 梅玲等, 2008; 赵彦德等, 2008; 梅玲和张枝焕, 2009; 万中华和李素梅, 2011),但由于受 GC-MS 技术的限制,所能得到的 NSO 杂原子化合物碳数较低,代表性不强,因而不能反映出研究区原油杂原子化合物的组成与分布特征。本文利用 FT-ICR MS 表征南堡凹陷原油杂原子化合物地球化学特征,揭示控制 NSO 化合物组成与分布的主要因素,为研究区油气的形成与演化机制研究提供依据。

1 石油地质概况

南堡凹陷位于渤海湾盆地黄骅拗陷东北部,是在华北地台基底上,经中、新生代块断运动而发育起

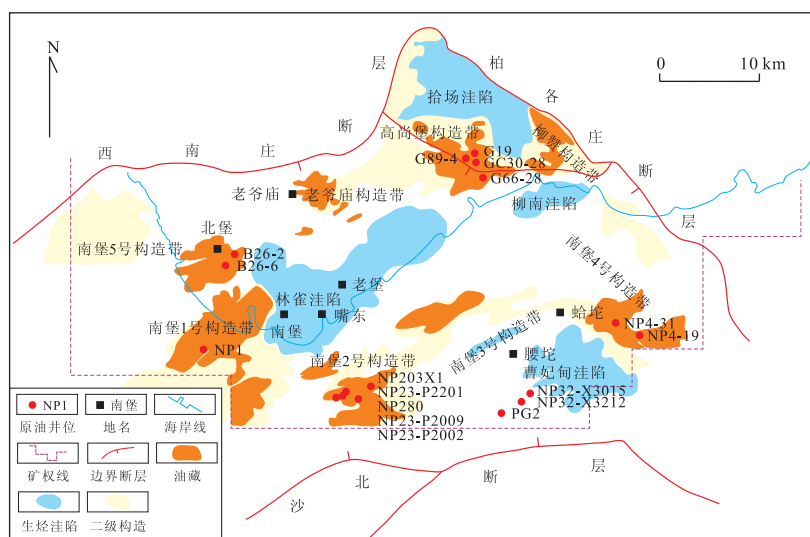


图 1 南堡凹陷区域构造单元与采样点分布

Fig. 1 Tectonic units of the Nanpu depression and location of the oils collected

来的典型箕状凹陷,具有北断南超的特征. 凹陷陆地区域面积为 932 km², 滩海区域面积为 1 000 km², 第三系自下而上发育沙河街组、东营组、馆陶组、明化镇组地层. 南堡凹陷发育多个生烃洼陷, 油气主要分布在陆上高尚堡、柳赞、老爷庙油田、北堡地区及近年发现的海上南堡油田(图 1). 南堡油田油气分布于南堡 1~5 号 5 个构造带上, 在第三系和寒武系、奥陶系潜山均获得油气, 勘探潜力巨大.

2 样品与实验

笔者对南堡凹陷 17 个原油进行了全油色谱、饱和烃与芳烃色谱—质谱及全油高分辨质谱分析. 色谱、色谱—质谱分析条件参见 Li *et al.* (2010a). 高分辨质谱分析: 将原油用甲苯溶解配成 10 mg/mL 的溶液, 取 20 μ L 溶液用甲苯—甲醇(体积比 1:1)混合溶剂稀释至 1 mL. 所用溶剂均经过二次蒸馏并达到分析试剂级别. 使用仪器为美国 Bruker 公司 Apex-Ultra 9.4T 型 FT-ICR MS, ESI(electro spray ionization)电离源, 负离子模式, 操作程序参见 Shi *et al.* (2010a, 2010b), 数据处理方法参见史权等(2008).

3 原油色谱、色谱—质谱特征

3.1 原油物性与族组成特征

南堡凹陷第三系原油以正常油为主, 为典型的淡水湖相油, 具有中—低密度(0.80~0.89 g/cm³)、低粘度(2.02~8.56 MPa·s)、低硫(0.02%~0.16%)、中—高蜡(8.44%~20.97%)特征. 南堡凹陷奥陶系潜山原油为高蜡油(含蜡量为 21.71%~24.65%), 寒武系潜山原油为轻质凝析油, 胶质和沥青质含量低(0.6%)(李素梅等, 2014). 南堡原油饱和烃含量占绝对优势(62.8%~96.1%), 其次是芳烃(3.3%~19.8%), 非烃+沥青质含量较低(0.6%~23.7%), 具有高饱/芳比、低非/沥比特征, 反映原油主要为正常成熟油.

3.2 烃类组成与分布特征

南堡凹陷原油为典型的淡水湖相油, 具有以下特征:(1)全油气相色谱图中, 正构烷烃一般呈“单峰”、“双峰”两种分布类型, 反映陆源高等植物与低等水生生物双源生源输入;(2)原油 Pr/Ph 值分布范围为 1.19~1.69(均值为 1.45)(表 1), 指示母源

岩弱氧化—弱还原原始沉积环境;(3)原油 CPI (corrugated plate interceptor)、OEP(odd-even predominance)值均接近于平衡值 1(表 1), 指示原油总体为正常成熟油;(4)伽马蜡烷含量低, 伽马蜡烷/C₃₀藿烷值一般小于 0.2(表 1), 显示母源岩淡水沉积环境;(5)相对于其他原油, 高柳深层原油(E_{s3})富含 4-甲基甾烷系列(表 1), 反映母源岩原始生源中甲藻类输入较多, 指示它们油源的差异;(6)与第三系原油相比, 潜山原油成熟度较高, 成熟度参数 C₂₉甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S/(S+R)$ 、C₂₉甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 、Ts/Tm、TMNr 显示最高值, 与成熟度相关的其他参数(如三环萜/五环萜、重排甾烷/规则甾烷、C₂₁₋₂₂/C₂₇₋₂₉甾烷)也显示高值特征(表 1), 反映深源供烃. 成熟度参数 C₂₉甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S/(S+R)$ 、C₂₉甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$ 、Ts/Tm 及 TMNr 显示(表 1), 以下原油成熟度从低到高的顺序为: G66-28<NP4-31<GC30-28<NP1<NP280<PG2. 南堡凹陷深浅层原油特征差异明显, 这种差异与母源岩生源输入和原始沉积环境关系较小, 主要与成熟度有关.

4 原油高分辨质谱特征

4.1 杂原子化合物类型与分布总体特征

原油负离子 ESI FT-ICR MS 鉴定出的化合物主要为酸性含氧化合物和非碱性含氮化合物(Qian *et al.*, 2001; Hughey *et al.*, 2002, 2004; Kim *et al.*, 2005). 南堡原油中鉴定出 9 种主要杂原子组合类型, 分别为 N₁、N₁O₁、N₁O₂、N₁O₃、N₂、O₁、O₂、O₃ 和 O₄ 类, 其中 N₁、O₁ 和 O₂ 类在所有样品中普遍存在且相对丰度较高, N₁ 类化合物丰度占绝对优势(30.95%~77.20%, 均值为 54.92%). 其次是 O₁ 类化合物(12.13%~43.49%, 均值为 24.23%)和 O₂ 类化合物(3.89%~45.52%, 均值为 15.17%), 其他化合物含量极低(<6.5%)(表 2, 图 2). 原油中 N₁、O₁ 和 O₂ 之和和普遍占 90%以上, 但不同原油间杂原子化合物类型与相对丰度差异明显(表 2, 图 2).

4.2 N₁ 类化合物分布特征

南堡原油 N₁ 类化合物 DBE(等效双键数)值分布范围为 6~24(多数为 9~18)、碳数范围为 12~73(多数为 20~50)(图 3). 第三系原油中最丰富的 N₁ 类化合物是 DBE=9 系列, 其次是 DBE=12 系列(图 3a~3d, 图 4a). 由于 N₁ 类化合物 DBE 值及其分布与化合物理论构型表现出完全一致的特点和规律, 因此可以认为 DBE=9, 12 的 N₁ 类分别代表

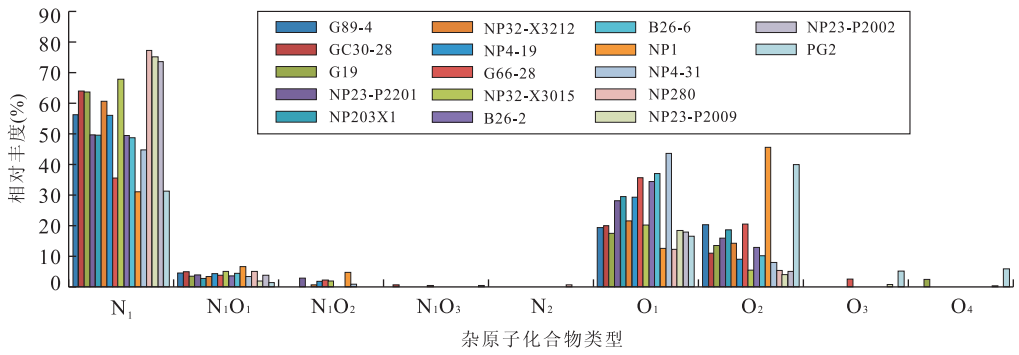


图 2 南堡凹陷原油杂原子化合物类型及其相对丰度

Fig. 2 Relative abundance of heteroatom class species in the crude oils from the Nanpu depression

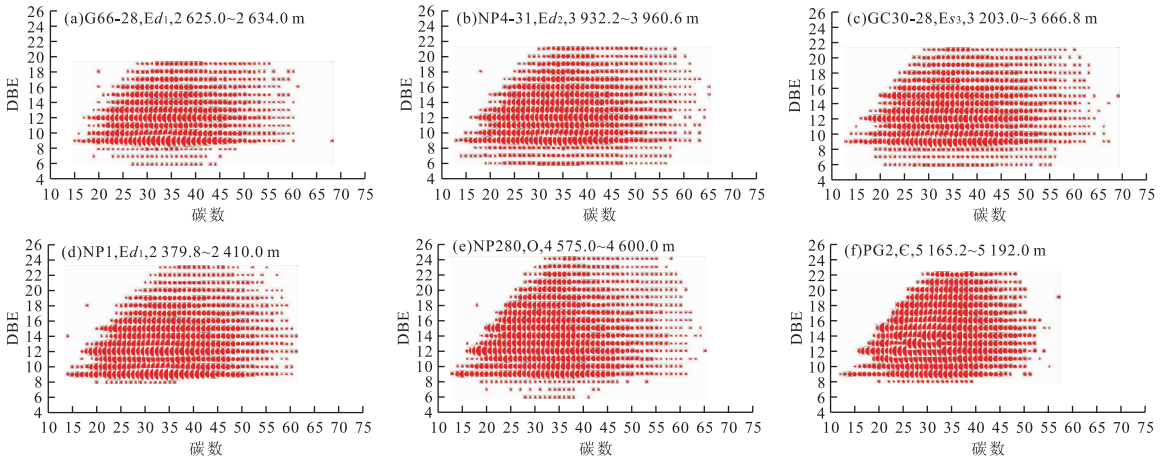


图 3 南堡凹陷原油中 N₁ 系列化合物碳数、DBE 及其强度关系

Fig. 3 Relation of DBE versus the carbon number of the N₁ class in crude oils by negative-ion ESI FT-ICR MS from the Nanpu depression

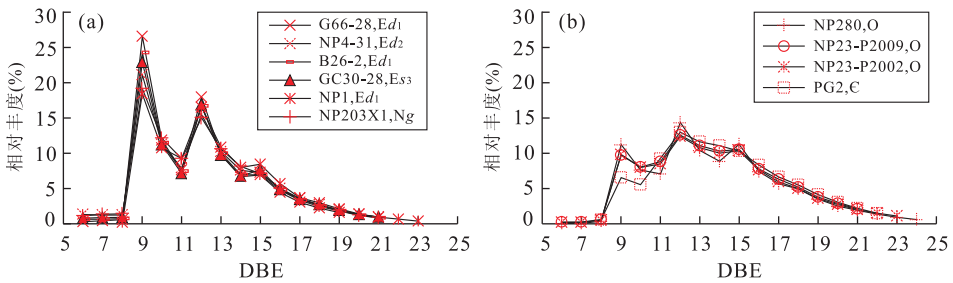


图 4 南堡凹陷第三系原油、潜山原油中 N₁ 类化合物 DBE 系列的分布特征

Fig. 4 Distribution characteristics of the N₁ compounds with different DBE values for Tertiary oils (a) and buried hill oils (b) from the Nanpu depression

以咪唑类和苯并咪唑类为主的化合物系列(程顶胜等,2010;Li *et al.*, 2010b). 寒武系、奥陶系潜山原油与第三系原油差异较明显,潜山原油中 DBE = 12,15 的 N₁ 类化合物(苯并咪唑类、二苯并咪唑类)相对丰度较高(图 3e,3f,图 4b). 深浅层原油表现出随成熟度增加,含氮类化合物缩合度增大的现象(图 4),笔者分析认为成熟度是造成此种差异的主要原

因. Hughey *et al.* (2004)对 2 个不同成熟度的原油进行了研究,也有类似发现,其观察到低熟的 Toxey 原油富含 DBE = 9~13 的 N₁ 类化合物,而成熟度较高的 Turkey Creek 原油富含 DBE = 14~28 的 N₁ 类,显然热演化成熟过程促进了含氮类化合物的芳构化. 南堡凹陷第三系原油 N₁ 类 DBE₁₂/DBE₉ 值分布范围为 0. 603~1. 021, 潜山原油对应值为

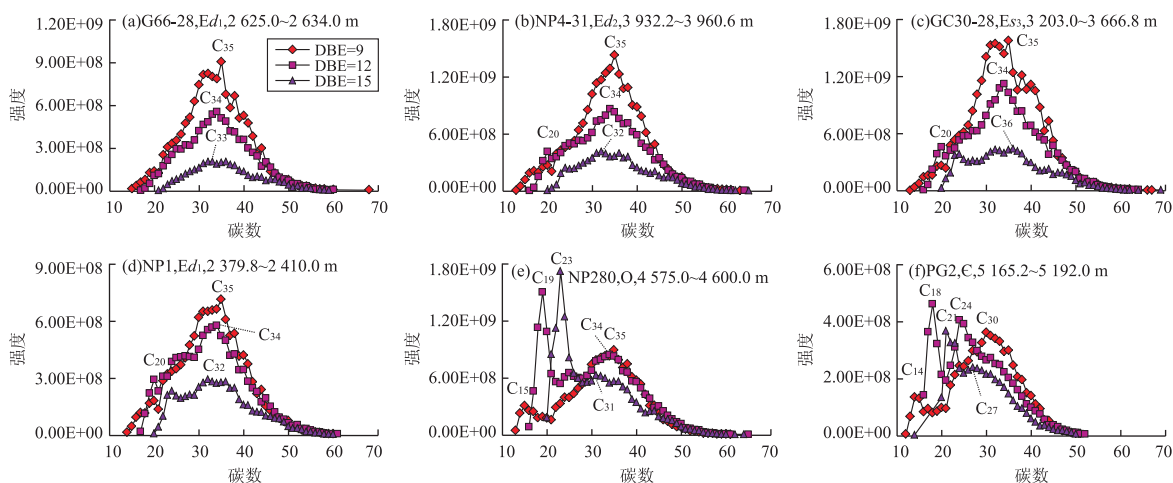


图 5 南堡凹陷原油中不同 DBE 系列的 N_1 类化合物碳数分布特征

Fig. 5 Carbon curve of the N_1 class with DBE=9, 12 and 15 in the selected oils from the Nanpu depression

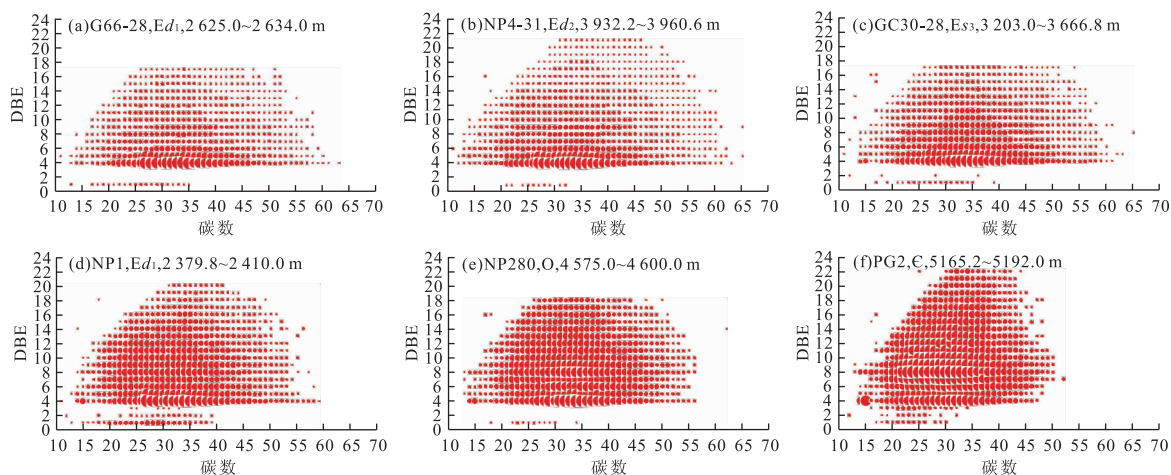


图 6 南堡凹陷原油中 O_1 系列化合物碳数、DBE 及其强度关系

Fig. 6 Relation of DBE versus the carbon number of the O_1 class in crude oils by negative-ion ESI FT-ICR MS from the Nanpu depression

1.265~1.989(表 2)。在无生物降解作用影响的情况下, N_1 类化合物 DBE_{12}/DBE_9 值可以反映成熟度, 该值越大, 表明成熟度越高。

第三系原油中, DBE=9, 12 的 N_1 类化合物碳数曲线近似呈正态分布, 主峰碳分别为 C_{35} 和 C_{34} (图 5a~5d), 而潜山原油碳数曲线呈不对称双峰分布。DBE=9 的化合物碳数曲线主峰碳分别为 C_{35} 和 C_{30} , 次主峰碳分别为 C_{15} 和 C_{14} ; DBE=12 的主峰碳分别为 C_{19} 和 C_{18} , 次主峰碳分别为 C_{34} 和 C_{24} ; DBE=15 的主峰碳分别为 C_{23} 和 C_{21} , 次主峰碳分别为 C_{31} 和 C_{27} (图 5e, 5f)。笔者发现随着成熟度增加, N_1 类化合物碳数分布范围变窄, 碳数曲线由单峰态向双峰态转变, 主峰碳数前移, 这与 Hughey *et al.* (2004) 发现的现象一致, 即随成熟度增加, 附在极性

核上的烷基侧链发生断裂, 使得 N_1 类化合物碳数分布范围变窄, 碳数小的 N_1 类化合物丰度增大(图 5)。以上现象表明, 成熟度会对 N_1 类化合物的碳数分布、缩合度有明显的控制作用, 随成熟度增加, 长链烷基可断裂为短链, 烷基化程度降低, 缩合度有增加趋势。

4.3 O_1 类化合物分布特征

南堡原油 O_1 类化合物 DBE 值分布范围为 1~22(多数为 4~18)、碳数范围为 11~70(多数为 20~50)(图 6)。第三系原油中最丰富的 O_1 类化合物是 DBE=4 系列, 其次是 DBE=5 系列(图 6a~6d, 图 7a)。由于负离子 ESI FT-ICR MS 检测到原油中 O_1 类化合物的 DBE 值一般都不小于 4, 且原油中普遍存在苯酚类化合物, 因此表明 O_1

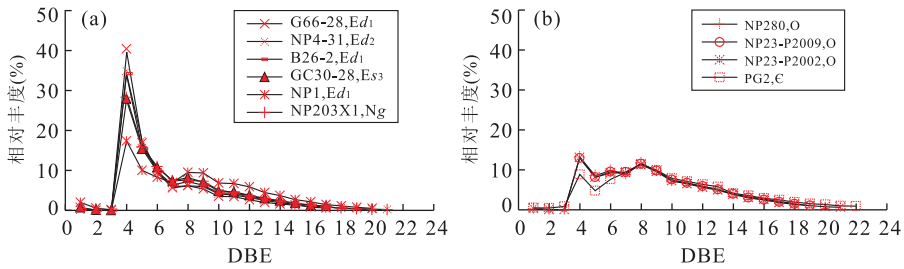
图 7 南堡凹陷原油中不同 DBE 系列的 O_1 类化合物分布特征

Fig. 7 Distribution characteristics of the O_1 compounds with different DBE values for the oils studied from the Nanpu depression

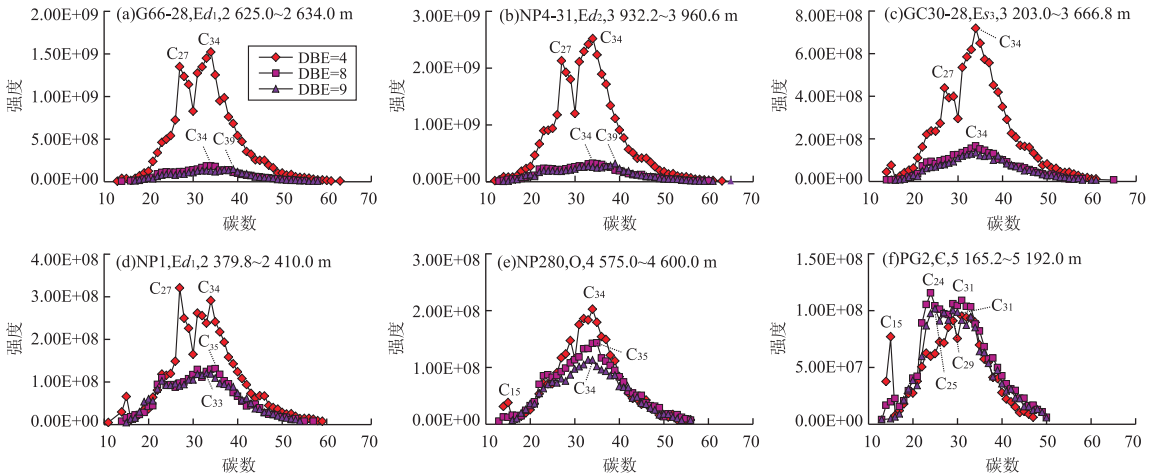
图 8 南堡凹陷原油中不同 DBE 系列的 O_1 类化合物碳数分布特征

Fig. 8 Carbon curve of the O_1 class with DBE=4, 8 and 9 in selected oils from the Nanpu depression

类主要为酚类贡献(程顶胜等, 2010; Li *et al.*, 2010b), DBE=4, 5 的 O_1 类分别代表以烷基酚类和茚满酚类为主的化合物系列(耿层层等, 2012, 2013). 潜山原油与第三系原油差异较明显, 潜山原油 O_1 类化合物碳数分布范围较窄, DBE=4, 8, 9 的 O_1 类化合物(烷基酚类、联苯酚类、茚酚类)(耿层层等, 2012, 2013)相对丰度较高, 表明成熟度是造成此种差异的主要原因. 随成熟度增加, DBE=4 的 O_1 类化合物相对丰度逐渐降低(图 7), O_1 类化合物缩合度增大, 成熟度较低的第三系原油 O_1 类 DBE₈₋₉/DBE₄ 值分布范围为 0.284~1.084, 而潜山原油对应参数值为 1.613~2.403(表 2).

第三系原油中, DBE=4 的 O_1 类化合物碳数曲线呈不对称双峰分布, 成熟度较低的原油主峰碳为 C_{34} , 次主峰碳为 C_{27} (图 8a~8c), 成熟度较高的原油主峰碳为 C_{27} , 次主峰碳为 C_{34} (图 8d). 第三系原油中, 成熟度较低的原油 DBE=4 的 O_1 类化合物碳数曲线与 DBE=8, 9 的碳数曲线相距较远(图 8a~8c), 随成熟度增加, O_1 类化合物缩合度增大, 不同 DBE 系列的碳数曲线相距较近, 单峰态分布, 主峰

碳 C_{34} 左右(图 8d). 潜山原油中, O_1 类化合物碳数分布范围变窄, 不同 DBE 系列的碳数曲线紧邻, DBE=4 的 O_1 类化合物碳数曲线近似呈单峰态分布, 主峰碳分别为 C_{34} 和 C_{31} , 低碳数化合物强度有增大趋势; PG2 井原油 DBE=8, 9 的 O_1 类化合物碳数曲线呈不对称双峰分布, 主峰碳分别为 C_{24} 和 C_{25} , 次主峰碳分别为 C_{31} 和 C_{29} (图 8e, 8f). 笔者发现随成熟度增加, O_1 类化合物碳数分布范围变窄, 缩合度增大, 低碳数化合物丰度有增大趋势, 主峰碳数前移(图 8). 以上现象表明, 成熟度对 O_1 类化合物的碳数分布、缩合度也有明显的控制作用.

4.4 O_2 类化合物分布特征

南堡原油 O_2 类化合物 DBE 值分布范围为 0~21(多数为 1~18)、碳数范围为 10~62(多数为 10~50). DBE=1 的 O_2 类化合物在所有原油中均具有最高的丰度, 其相对含量为 15.53%~64.20%. 由于醚、酮类化合物在负离子 ESI 条件下难以电离, 故鉴定出的 O_2 类化合物可能为羧酸或二元醇, 因此 O_2 类化合物分子中至少含有 1 个羟基, 而大多数样品中 DBE 值最小为 1, 且 DBE=1

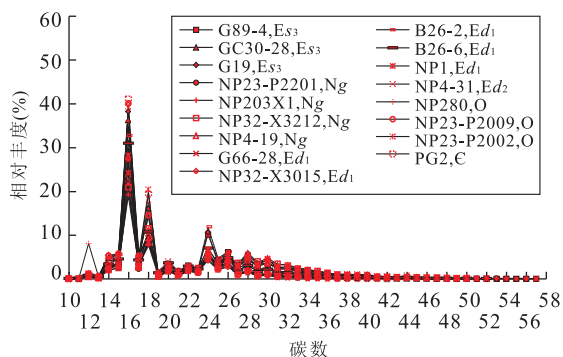


图 9 南堡凹陷原油中脂肪酸类化合物碳数分布特征
Fig. 9 Distribution pattern of carbon numbers of fatty acids in the selected oils

的 O₂ 类化合物丰度最高,故可以推断原油中 O₂ 类主要为羧酸类化合物(史权等, 2007; 程顶胜等,

2010; Li *et al.*, 2010b). 南堡原油中脂肪酸类化合物(DBE=1 的 O₂ 类)碳数分布范围为 10~57, C₁₆、C₁₈ 和 C₂₄ 的脂肪酸强度较高,主峰碳为 C₁₆,具有明显的偶数碳优势(图 9). 原油中脂肪酸具有多种来源,可以来自源岩,也可以来自原油运移过程中对岩石的溶解(这种来源的脂肪酸受地质色层效应的影响而使原油具有较高的高碳数脂肪酸),还可以来自原油生物降解过程中的细菌脂类(段毅等, 2001). 由于所分析原油均为非生物降解油,且原油中高碳数脂肪酸相对丰度较低,故原油中脂肪酸主要来自源岩. 热演化过程中脂肪酸经脱羧反应可转化为少一个碳数的正构烷烃(王培荣等, 1995, 2004; 何文祥等, 2004),南堡第三系原油中正构烷烃呈明显的“双峰”型分布,前后主峰分别为 nC₁₄ ~ nC₁₅、nC₂₁ ~

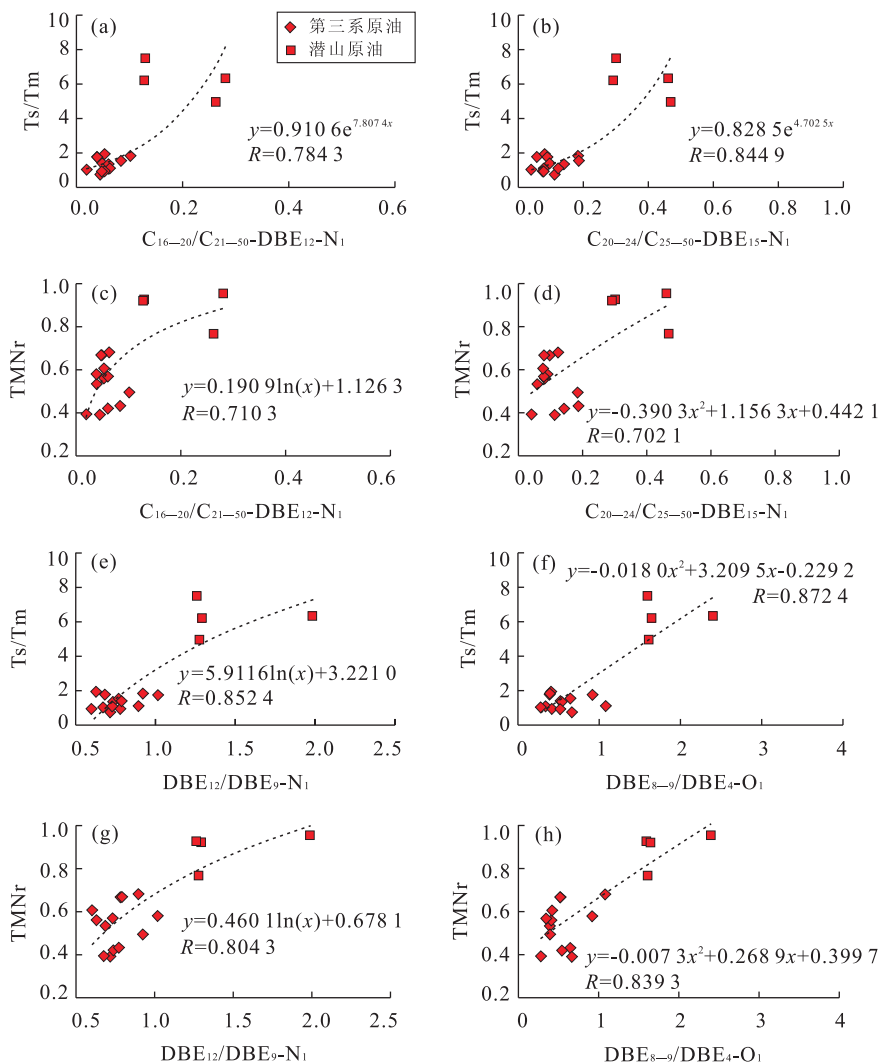


图 10 南堡凹陷原油 N₁、O₁ 类化合物高分辨质谱参数与质谱参数关系

Fig. 10 Cross plots of FT-ICR MS parameters with GC-MS parameters of the N₁ and O₁ classes in the oils studied from the Nanpu depression

nC_{23} , 指示高等植物和低等微生物的双重输入(李素梅等, 2014). 原油中脂肪酸的分布特征可能同样可以反映母质来源: 低碳数脂肪酸一般来自浮游生物和细菌有机质, 高碳数脂肪酸一般来自陆源高等植物有机质(段毅等, 2001; 何文祥等, 2004).

5 高分辨质谱的地球化学意义

高分辨质谱分析表明, 随成熟度增加, 南堡原油中 N_1 、 O_1 类化合物碳数分布范围变窄(图 3, 图 6); DBE=12, 15 的 N_1 类化合物低碳数同系物相对富集(图 10a~10d); DBE=9 的 N_1 类、DBE=4 的 O_1 类相对丰度降低, DBE=12 的 N_1 类、DBE=8, 9 的 O_1 类相对富集(图 10e~10h). 笔者观察到 N_1 类高低分子量同系物相对丰度参数 C_{16-20}/C_{21-50} -DBE₁₂- N_1 和 C_{20-24}/C_{25-50} -DBE₁₅- N_1 、 N_1 类缩合度参数 DBE₁₂/DBE₉- N_1 及 O_1 类缩合度参数 DBE₈₋₉/DBE₄- O_1 与成熟度指标 Ts/Tm、TMNr 具有良好的相关性(图 10), 故笔者认为它们可作为南堡凹陷原油成熟度评价指标. 南堡凹陷为渤海湾盆地内部一个“小而肥”的富油气凹陷, 发育多个生烃洼陷, 每个洼陷为相对独立的生烃中心, 但生源输入相似(均为陆生高等植物与低等水生生物的混合输入)、母源岩沉积环境相似(淡水湖相沉积). 南堡凹陷不同层系油气主要为淡水湖相成因, 来源于不同层系烃源岩, 相对于生源、沉积环境, 成熟度对南堡凹陷原油间杂原子化合物组成与分布特征的控制作用更加明显. 国内外不少学者已对不同成因类型原油中的 NSO 化合物进行了调查研究, 发现原油中杂原子化合物的组成与分布受母源岩/油源控制作用明显(Hughey *et al.*, 2002; Barrow *et al.*, 2003; Pakarinen *et al.*, 2007; Stanford *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2011a). 南堡凹陷不同层系原油高分辨质谱特征有明显差异, 指示其可应用于母源岩性质识别. 高分辨质谱在成熟度评价、油气成因与油源识别等方面地球化学意义显著, 其在油气地球化学理论研究和油气勘探中具有潜在的应用价值.

6 结论

(1) 负离子 ESI FT-ICR MS 检测出南堡原油有 9 种主要杂原子组合类型, 分别为 N_1 、 N_1O_1 、 N_1O_2 、 N_1O_3 、 N_2 、 O_1 、 O_2 、 O_3 和 O_4 类, 其中 N_1 、 O_1 和 O_2

类在所有样品中普遍存在且相对丰度较高.

(2) 成熟度对原油中 N_1 、 O_1 类化合物的碳数分布和缩合度有明显的控制作用. 随着成熟度增加, 长链烷基可断裂为短链, 烷基化程度降低, 缩合度有增加趋势. N_1 类高低分子量同系物相对丰度参数 C_{16-20}/C_{21-50} -DBE₁₂- N_1 和 C_{20-24}/C_{25-50} -DBE₁₅- N_1 、 N_1 类缩合度参数 DBE₁₂/DBE₉- N_1 及 O_1 类缩合度参数 DBE₈₋₉/DBE₄- O_1 与成熟度指标具有良好的相关性, 故笔者认为它们可作为南堡凹陷原油成熟度评价指标.

(3) 相对于生源和沉积环境, 成熟度对南堡凹陷原油间杂原子化合物组成与分布特征的控制作用更加明显.

References

- Altgelt, K. H., Boduszynski, M. M., 1994. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Marcel Dekker, New York, 408—443.
- Barrow, M. P., McDonnell, L. A., Feng, X. D., 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. *Analytical Chemistry*, 75(4): 860—866. doi:10.1021/ac020388b
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, N., 1995. Saturate Biomarkers and Aromatic Sulfur Compounds in Oils and Condensates from Different Source Rock Lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia. *Organic Geochemistry*, 23(4): 289—299. doi:0146—6380/95
- Cheng, D. S., Dou, L. R., Wan, L. K., et al., 2010. 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).
- Duan, Y., Zhou, S. X., Meng, Z. F., 2001. Study on the Oil Source of Crude Oils from Well Qun-5 and Well Qu-1 in the Tarim Basin—New Evidences from Fatty Acids and Alkyl Cyclohexanes Series Compounds. *Petroleum Geology & Experiment*, 23(4): 433—437, 456 (in Chinese with English abstract).
- Geng, C. C., Li, S. Y., He, J. L., 2012. Determination and Identification of Oxygen-Containing Compounds in Longkou Shale Oil. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(5): 538—544 (in Chinese with English abstract).
- Geng, C. C., Li, S. Y., Yue, C. T., et al., 2013. Analysis and

- Identification of Oxygen Containing Compounds in Shenmu Low Temperature Coal Tar, *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 29(1): 130—136 (in Chinese with English abstract).
- He, W. X., Wang, P. R., Pan, X. Z., et al., 2004. The Discussion of the Crude Oil Type and Its Origin in Yingqiong Basin. *Natural Gas Geoscience*, 15(2): 133—136 (in Chinese with English abstract).
- Hughey, C. A., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., et al., 2002. Identification of Acidic NSO Compounds in Crude Oils of Different Geochemical Origins by Negative Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Organic Geochemistry*, 33(7): 743—759. doi: 10. 1016/S0146—6380(02)00038—4
- Hughey, C. A., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., et al., 2004. Acidic and Neutral Polar NSO Compounds in Smackover Oils of Different Thermal Maturity Revealed by Electrospray High Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Organic Geochemistry*, 35(7): 863—880. doi: 10. 1016/j. orggeochem. 2004. 02. 008
- Jia, Q. S., Li, S. L., Ma, Q., et al., 2006. Geochemical Characteristics of Hydrocarbon Source Rocks in the No. 2 Structural Belt of the Nanpu Subbasin, Eastern Hebei Oilfield, and Source Rock Correlation. *Journal of Geomechanics*, 12(4): 469—475 (in Chinese with English abstract).
- Kim, S., Stanford, L. A., Rodgers, R. P., 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. doi: 10. 1016/j. orggeochem. 2005. 03. 010
- Klein, G. C., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., 2006. Identification of Hydrotreatment-Resistant Heteroatomic Species in a Crude Oil Distillation Cut by Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Fuel*, 85(14—15): 2071—2080. doi: 10. 1016/j. fuel. 2006. 04. 004
- Li, M. W., Cheng, D. S., Pan, X. H., et al., 2010a. Characterization of Petroleum Acids Using Combined FT-IR, FT-ICR-MS and GC-MS; Implications for the Origin of High Acidity Oils in the Muglad Basin, Sudan. *Organic Geochemistry*, 41(9): 959—965. doi: 10. 1016/j. orggeochem. 2010. 03. 006
- Li, S. M., Dong, Y. X., Wang, Z. J., et al., 2014. Characteristics and Formation Mechanism of Deep Oils from Nanpu Depression, Bohai Bay Basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 32(2): 376—384 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. M., Jiang, Z. X., Dong, Y. X., et al., 2008. Genetic Type and Distribution of the Oils in the Nanpu Depression, Bohai Bay Basin. *Geoscience*, 22(5): 817—823 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. M., Meng, X. B., Zhang, B. S., et al., 2013a. Geochemical Significance of FT-ICR MS and Its Application in Petroleum Exploration. *Geoscience*, 27(1): 124—132 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. M., Shi, Q., Zhang, B. S., et al., 2013b. Formation Mechanism of the Oils in Tazhong-4 Oilfield Analyzed by High Resolution Mass Spectrum. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 38(1): 94—104 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. M., Pang, X. Q., Jin, Z. J., et al., 2010b. Petroleum Source in the Tazhong Uplift, Tarim Basin: New Insights from Geochemical and Fluid Inclusion Data. *Organic Geochemistry*, 41(6): 531—553. doi: 10. 1016/j. orggeochem. 2010. 02. 018
- Li, S. M., Pang, X. Q., Shi, Q., et al., 2011a. Geochemical Characteristics of Crude Oils from the Tarim Basin by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Exploration & Exploitation*, 29(6): 711—742. doi: 10. 1260/0144—5987. 29. 6. 711
- Li, S. M., Pang, X. Q., Shi, Q., et al., 2011b. Origin of the Unusually High Dibenzothiophene Concentrations in Lower Ordovician Oils from the Tazhong Uplift, Tarim Basin, China. *Petroleum Science*, 8(4): 382—391. doi: 10. 1007/s12182—011—0170—9
- Li, S. M., Pang, X. Q., Wan, Z. H., 2011. Mixed Oil Distribution and Source Rock Discrimination of the Nanpu Depression, Bohai Bay Basin. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 36(6): 1064—1072 (in Chinese with English abstract).
- Li, S. M., Shi, Q., Pang, X. Q., et al., 2012. Origin of the Unusually High Dibenzothiophene Oils in Tazhong-4 Oilfield of Tarim Basin and Its Implication in Deep Petroleum Exploration. *Organic Geochemistry*, 48(1): 56—80. doi: 10. 1016/j. orggeochem. 2012. 04. 008
- Liu, Y. R., Liu, Z. L., Hu, Q. L., et al., 2010. Characterization of Sulfur Aromatic Species in Vacuum Gas Oil by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 26(1): 52—59 (in Chinese with English abstract).
- Mei, L., Zhang, Z. H., 2009. Aromatic Geochemical Characteristics of Crude Oil of Beach Area in Nanpu Sag.

- Journal of Oil and Gas Technology (J. JPI)*, 31(2): 11—15, 44 (in Chinese with English abstract).
- Mei, L., Zhang, Z. H., Wang, X. D., et al., 2008. Geochemical Characteristics of Crude Oil and Oil-Source Correlation in Nanpu Sag, Bohai Bay Basin. *Journal of China University of Petroleum*, 32(6): 40—46 (in Chinese with English abstract).
- Pakarinen, J. M. H., Teravainen, M. J., Pirskanen, A., et al., 2007. A Positive-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Study of Russian and North Sea Crude Oils and Their Six Distillation Fractions. *Energy & Fuels*, 21(6): 3369—3374. doi:10.1021/ef700347d
- Qian, K. N., Robbins, W. K., Hughey, C. A., et al., 2001. Resolution and Identification of Elemental Compositions for More than 3 000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 15(6): 1505—1511. doi:10.1021/ef010111z
- Shi, Q., Dong, Z. Y., Zhang, Y. H., et al., 2008. Data Processing of High-Resolution Mass Spectra for Crude Oil and Its Distillations. *Journal of Instrumental Analysis*, 27(Suppl.): 246—248 (in Chinese with English abstract).
- Shi, Q., Hou, D. J., Lu, X. Q., 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.): 317—320 (in Chinese with English abstract).
- Shi, Q., Hou, D. J., Chung, K. H., et al., 2010a. Characterization of Heteroatom Compounds in a Crude Oil and Its Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes (SARA) and Non-basic Nitrogen Fractions Analyzed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 24(4): 2545—2553. doi:10.1021/ef901564e
- Shi, Q., Zhao, S. Q., Xu, Z. M., et al., 2010b. Distribution of Acids and Neutral Nitrogen Compounds in a Chinese Crude Oil and Its Fractions; Characterized by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 24(7): 4005—4011. doi:10.1021/ef1004557
- Stanford, L. A., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., et al., 2007. Detailed Elemental Compositions of Emulsion Interfacial Material versus Parent Oil for Nine Geographically Distinct Light, Medium, and Heavy Crude Oils. Detected by Negative- and Positive-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 21(2): 973—981. doi:10.1021/ef060292a
- Tong, J. H., Liu, J. G., Han, X. X., et al., 2013. Characterization of Nitrogen-Containing Species in Huadian Shale Oil by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Fuel*, 104(2): 365—371. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.042
- Wan, Z. H., Li, S. M., 2011. Characteristics and Oil-Source Investigation of the Oils in the Nanpu Oilfield, Bohai Bay Basin. *Geoscience*, 25(3): 599—607 (in Chinese with English abstract).
- Wang, P. R., Yao, H. X., Chen, Q., et al., 1995. Compositional Characteristics of Organic Oxygen Compounds in Extract from Yimin Brown Coal. *Journal of Jiangnan Petroleum Institute*, 17(2): 33—38 (in Chinese with English abstract).
- Wang, P. R., Zhao, H., Zhu, C. S., et al., 2004. General Review of Non-Hydrocarbon Geochemistry and Its Application. *Acta Sedimentologica Sinica*, 22(Suppl.): 98—105 (in Chinese with English abstract).
- Xu, C. M., Liu, Y., Zhao, S. Q., et al., 2013. Compositional Analysis of Petroleum Asphaltenes by Negative Ion Electrospray High Resolution FT-ICR Mass Spectrometry. *Journal of China University of Petroleum*, 37(5): 190—195 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y. D., Liu, L. F., Zhang, Z. H., et al., 2008. Source Analysis of Oils from the Ordovician in the Shoal Zone, Nanpu Sag, Bohai Bay Basin. *Geoscience*, 22(2): 264—272 (in Chinese with English abstract).

附中参考文献

- 程顶胜, 窦立荣, 万仑坤, 等, 2010. 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.
- 段毅, 周世新, 孟自芳, 2001. 塔里木盆地群 5 井和曲 1 井原油的油源研究——脂肪酸及烷基环己烷系列化合物提供的新证据. *石油实验地质*, 23(4): 433—437, 456.
- 耿层层, 李术元, 何继来, 2012. 龙口页岩油中含氧化合物的分析与鉴定. *燃料化学学报*, 40(5): 538—544.
- 耿层层, 李术元, 岳长涛, 等, 2013. 神木低温煤焦油中含氧化合物的分析与鉴定. *石油学报(石油加工)*, 29(1): 130—136.
- 何文祥, 王培荣, 潘贤庄, 等, 2004. 莺—琼盆地原油类型划分及成因探讨. *天然气地球科学*, 15(2): 133—136.
- 贾齐山, 李胜利, 马乾, 等, 2006. 冀东油田南堡凹陷南堡 2 号构造带烃源岩地球化学特征与油源对比. *地质力学学报*, 12(4): 469—475.
- 李素梅, 董月霞, 王政军, 等, 2014. 南堡凹陷潜山原油特征与

成因探讨. 沉积学报, 32(2): 376—384.

李素梅, 姜振学, 董月霞, 等, 2008. 渤海湾盆地南堡凹陷原油成因类型及其分布规律. 现代地质, 22(5): 817—823.

李素梅, 孟祥兵, 张宝收, 等, 2013a. 傅里叶变换离子回旋共振质谱的地球化学意义及其在油气勘探中的应用前景. 现代地质, 27(1): 124—132.

李素梅, 史权, 张宝收, 等, 2013b. 用高分辨率质谱揭示塔中 4 油田原油成因机制. 地球科学——中国地质大学学报, 38(1): 94—104.

李素梅, 庞雄奇, 万中华, 2011. 南堡凹陷混源油分布与主力烃源岩识别. 地球科学——中国地质大学学报, 36(6): 1064—1072.

刘颖荣, 刘泽龙, 胡秋玲, 等, 2010. 傅里叶变换离子回旋共振质谱仪表征 VGO 馏分油中噻吩类含硫化合物. 石油学报(石油加工), 26(1): 52—59.

梅玲, 张枝焕, 2009. 南堡凹陷原油芳烃地球化学特征. 石油天然气学报, 31(2): 11—15, 44.

梅玲, 张枝焕, 王旭东, 等, 2008. 渤海湾盆地南堡凹陷原油地球化学特征及油源对比. 中国石油大学学报(自然科学

版), 32(6): 40—46.

史权, 董智勇, 张亚和, 等, 2008. 石油组分高分辨质谱的数据处理. 分析测试学报, 27(增刊): 246—248.

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(增刊): 317—320.

万中华, 李素梅, 2011. 渤海湾盆地南堡油田原油特征与油源分析. 现代地质, 25(3): 599—607.

王培荣, 姚焕新, 陈奇, 等, 1995. 伊敏湖底褐煤抽提物中有机氧化物的组成特征. 江汉石油学院学报, 17(2): 33—38.

王培荣, 赵红, 朱翠山, 等, 2004. 非烃地球化学及其应用概述. 沉积学报, 22(增刊): 98—105.

徐春明, 刘洋, 赵锁奇, 等, 2013. 石油沥青质中杂原子化合物的高分辨质谱分析. 中国石油大学学报(自然科学版), 37(5): 190—195.

赵彦德, 刘洛夫, 张枝焕, 等, 2008. 渤海湾盆地南堡凹陷滩海地区奥陶系原油油源分析. 现代地质, 22(2): 264—272.

《地球科学——中国地质大学学报》

2015 年 12 月 第 40 卷 第 12 期 要目预告

哈尔滨黄山黄土粒度特征及其对成因的指示	魏传义等
下扬子区新生代伸展构造变形及其区域构造意义	徐 曦等
渤南洼陷沙四下亚段扇三角洲前缘优质储层成因机制	杨 田等
鄂西南齐岳山须家河组物源及构造背景: 来自岩石学、地球化学和锆石年代学的制约	田 洋等
Tilt 梯度算法的改进与应用: 以江苏韦岗铁矿为例	刘鹏飞等
达里诺尔湖水体 δD 、 $\delta^{18}O$ 组成变化对结冰过程的响应	李文宝等
柴北缘西段古—新近纪古气候演化	贾艳艳等
月球风暴洋火山口暗物质矿物反演及地质意义	黄 爽等
东海丽水—椒江凹陷西斜坡明月峰组上段碎屑锆石物源	付晓伟等