

文章编号: 1000-0550(2006) 01-0123-06

胡庆油田湖相原油咔唑类化合物的地球化学特征

刘俊海¹ 陈小宏¹ 杨香华² 吕新华³

(1 中国石油大学 北京 102249 2 中国地质大学 武汉 430074 3 中国石化中原油田分公司 河南濮阳 457001)

摘要 胡庆油田湖相原油成熟度低,多为低成熟原油,生物降解作用轻微,原油中含有丰富的咔唑类化合物。分析表明,原油成熟度对咔唑类化合物含量及相对组分影响明显,源岩沉积环境对其也有一定的影响,而生物降解作用对咔唑类化合物含量及相对组分影响很小。原油中咔唑类化合物含量、链基咔唑/苯并咔唑及苯并咔唑比值受原油成熟度与沉积环境影响明显,已不适合用来指示油气运移距离,而二甲基咔唑同分异构体比值所受影响小,仍可作为油气运移的有效参数。

关键词 胡庆油田 咔唑类化合物 沉积环境 成熟度 油气运移

第一作者简介 刘俊海 男 1976 年出生 博士 石油地质学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

近年来,随着分离和测试手段的不断提高,对于原油中的非烃组分,特别是咔唑类化合物的研究正在成为有机地球化学和油气运移研究的热点。最新研究表明,非烃中的咔唑类化合物具有显著的油气运移分馏效应,可作为油气运移的示踪指标^[1,2]。国内学者在这方面进行了不少研究探讨^[3,4,5],然而这些研究大多强调油气运移作用对咔唑类化合物分布的影响,对沉积环境、原油成熟度及生物降解作用等影响因素的认识还不够充分。为了确认咔唑类化合物作为油气运移指标的有效性和可靠性,有必要对咔唑类化合物的基本地球化学特征及其影响因素进行全面深入的研究。

1 样品与实验

1.1 样品

胡庆油田位于东濮凹陷西部斜坡带,油源对比研究表明,该区油气主要来自东部的柳屯—海通集洼陷,为沙三段(E_{S3})暗色泥岩形成的湖相原油,原油样品采自该区不同断块带,产层分别为沙四段(E_{S4})、沙三段(E_{S3})与沙一段(E_{S1})地层。

1.2 实验

原油样品经脱水处理后称取 100~150 mg 沉淀沥青质并作柱色谱分离,得到饱和烃、芳烃和非烃馏分,加入芳烃和非烃标样,而后将非烃馏分作进一步柱色谱分离得到中性氮化合物。中性氮化合物分析采用的色谱质谱仪为美国 Finnigan-MATTSQ45 型,

SE-54 石英弹性毛细柱柱长 30 m,分流比 20:1,程序升温为:始温 100℃,恒温 1 min,以 3℃/min 升至 300℃,此后恒温 30 min,离子源温度 180℃,电子能量 70 eV。质谱扫描范围 50~550 m/z,扫描速度 2 s/次。

2 结果与讨论

2.1 原油中咔唑类化合物组成

胡庆油田各井原油中咔唑类化合物含量差异显著(表 1),H5-62 井与 H7-174 井咔唑类化合物绝对浓度大于 5 μg/g,其余各井咔唑类化合物绝对浓度均小于 5 μg/g。咔唑类化合物中链基咔唑百分含量高,为 51%~96%,多数百分含量超过 70%;链基咔唑中 C₃-咔唑百分含量最大,其它依次为二甲基咔唑、甲基咔唑和咔唑;二甲基咔唑中 G₂ 百分含量最高, G₁ 百分含量最低;甲基咔唑中 1-甲基咔唑百分含量最高, 3-甲基咔唑百分含量最低;苯并咔唑中,苯并 [b] 咔唑百分含量很低,苯并 [c] 咔唑百分含量高于苯并 [a] 咔唑。

2.2 沉积环境的影响

异戊二烯烃指标

姥鲛烷/植烷(Pr/Ph)比值是源岩与母质沉积环境良好的指标。一般认为,姥鲛烷形成于较氧化环境,植烷形成于较还原环境,高 Pr/Ph 值(>3)指示氧化条件下陆源有机质的输入,低 Pr/Ph 值(<0.63)代表缺氧环境通常是盐湖环境条件^[6]。胡庆油田原油中类异

收稿日期: 2005-03-22 收修改稿日期: 2005-06-14

戊二烯烷烃呈植烷优势, Pr/Ph 比值绝大多数小于 0.6 反映其源岩形成于湖相强还原环境。

表 1 胡庆油田原油咔唑类化合物含量及相对分布

Table 1 Concentration and relative distribution of carbazole compounds in oils in Huqing oilfield

井号	层位	苯并咔唑 /($\mu\text{g/g}$)	链基咔唑 /($\mu\text{g/g}$)	链基咔唑 /苯并咔唑	苯并咔唑 /链基咔唑	1, 8-DMC /2, 7-DMC
HC81	E _{s1}	0.321	3.534	10.994	0.397	1.229
H5-62	E _{s2上}	0.462	5.607	12.125	0.156	2.948
H5-64	E _{s3中}	0.320	0.911	2.851	0.080	1.935
H12-106	E _{s3中}	0.261	4.203	16.075	0.262	2.886
H7-174	E _{s3中}	0.475	6.642	13.969	0.361	2.834
Q85-6	E _{s3中}	0.350	0.771	2.200	0.046	1.301
H108	E _{s3下}	0.304	1.007	3.316	0.189	4.234
Q11-2	E _{s3下}	0.535	1.971	3.684	0.094	1.948
H2-24	E _{s3下}	0.401	3.106	7.745	0.145	2.232
H7-84	E _{s3下}	0.276	1.792	6.491	0.243	3.166
Q21-5	E _{s4}	0.448	2.389	5.330	0.178	2.068
QC29	E _{s4}	0.344	0.370	1.077	0.044	3.028
Q93	E _{s4}	0.796	4.179	5.247	0.212	1.831

分析表明, 随着 Pr/Ph 比值的增加, 原油中链基咔唑绝对浓度降低, 苯并咔唑绝对浓度增加 (图 1); 链基咔唑中, 咔唑、甲基咔唑、二甲基咔唑和 C₃-咔唑绝对浓度均随 Pr/Ph 比值增加而降低, 其中咔唑、甲

基咔唑和二甲基咔唑百分含量随 Pr/Ph 比值增加而升高, C₃-咔唑百分含量随 Pr/Ph 比值增加而降低; 甲基咔唑中, 1-甲基咔唑、2-甲基咔唑、3-甲基咔唑和 4-甲基咔唑绝对浓度均随 Pr/Ph 比值增加而降低, 其中 1-甲基咔唑百分含量随 Pr/Ph 比值增加而升高, 3-甲基咔唑百分含量随 Pr/Ph 比值增加而降低; 二甲基咔唑中, G₁、G₂、G₃ 绝对浓度均随 Pr/Ph 比值增加而降低, 其中 G₁、G₂ 百分含量随 Pr/Ph 比值增加而升高, G₃ 百分含量随 Pr/Ph 比值增加而降低; 苯并咔唑中, 苯并 [a] 咔唑和苯并 [b] 咔唑绝对浓度随 Pr/Ph 比值增加而降低, 苯并 [c] 咔唑绝对浓度随 Pr/Ph 比值增加而升高, 苯并 [a] 咔唑和苯并 [b] 咔唑百分含量随 Pr/Ph 比值增加而降低, 苯并 [c] 咔唑百分含量随 Pr/Ph 比值增加而升高。

胡庆油田原油 Pr/Ph 比值变化范围不大, 但对原油中咔唑类化合物含量及相对组成仍有一定影响。咔唑类化合物中除苯并 [c] 咔唑外, 其它各系列化合物绝对浓度均随 Pr/Ph 比值增加而降低, 说明沉积环境氧化性越强, 越不利于咔唑类化合物的形成。

伽马蜡烷指标

伽马蜡烷是反映环境水体盐度高度的最良好的生物标志化合物之一, 伽马蜡烷含量较高, 指示较高

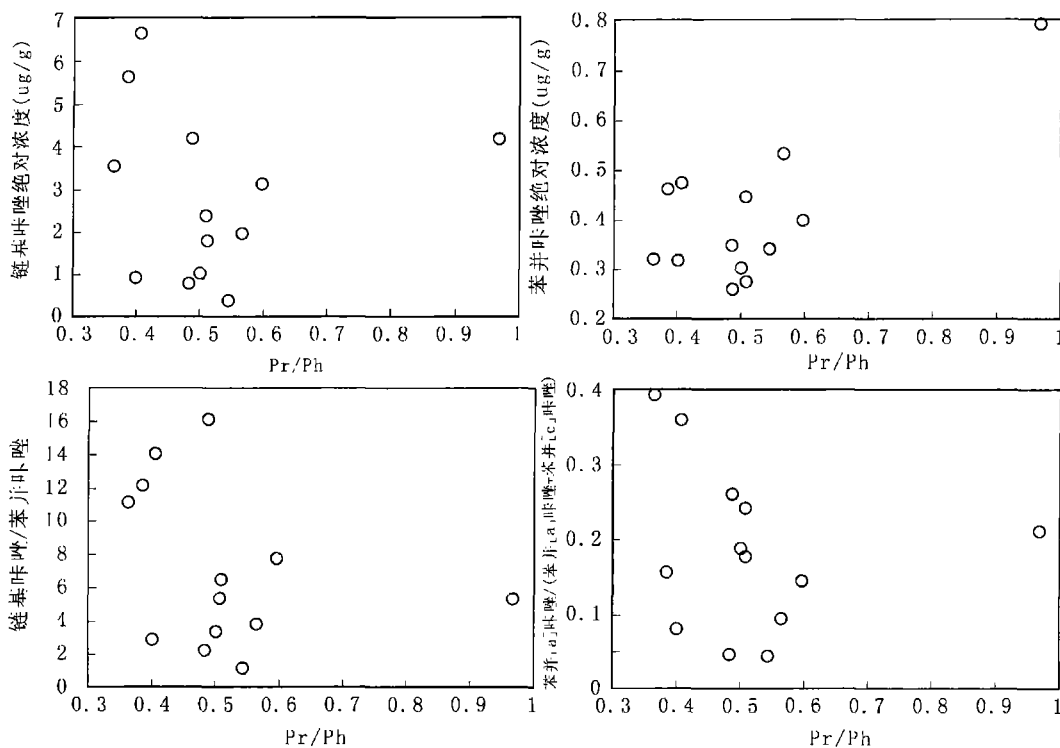


图 1 Pr/Ph—咔唑类化合物含量及相对分布关系图

Fig 1 Pr/Ph vs concentration and relative distribution of carbazole compounds

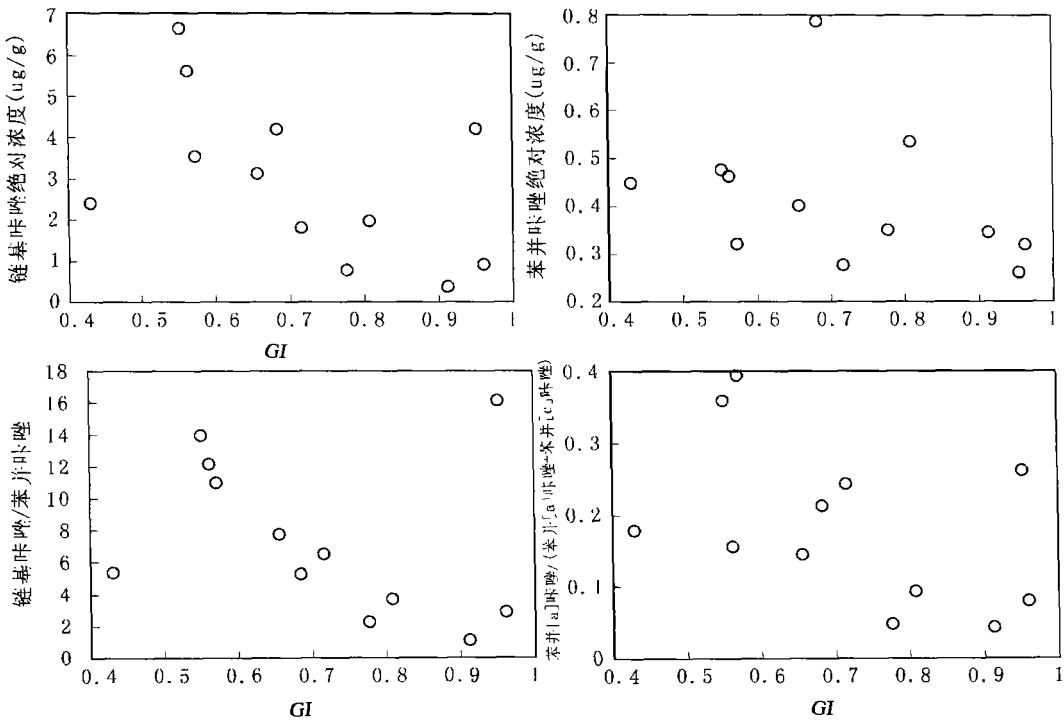


图 2 GI-咔唑类化合物含量及相对分布关系图

Fig 2 GI vs concentration and relative distribution of carbazole compounds

的古盐度水体环境^[7]。C₃₀蜡烷 / C₃₀藿烷比值可以用来反映伽马蜡烷的相对含量, 称为伽马蜡烷指数 (GI)。胡庆油田原油中富含伽玛蜡烷, GI 为 0.39 ~ 2.28 反映源岩形成于咸水湖相沉积。

分析表明, 随着 GI 的增加, 原油中链基咔唑、苯并咔唑绝对浓度均降低 (图 2), 其中链基咔唑百分含量随 GI 增加而升高, 而苯并咔唑百分含量随 GI 增加而降低; 链基咔唑中, 咔唑、甲基咔唑、二甲基咔唑和 C₃-咔唑绝对浓度均随 GI 增加而降低, 其中甲基咔唑和二甲基咔唑百分含量随 GI 增加而升高; 甲基咔唑中, 1-甲基咔唑、2-甲基咔唑、3-甲基咔唑和 4-甲基咔唑绝对浓度均随 GI 增加而降低, 其中 3-甲基咔唑和 4-甲基咔唑百分含量随 GI 增加而降低。二甲基咔唑中, G₁、G₂、G₃ 绝对浓度均随 GI 增加而降低, 其中 G₁、G₂ 百分含量随 GI 增加而升高, G₃ 百分含量随 GI 增加而降低。苯并咔唑中, 苯并 [a] 咔唑、苯并 [b] 咔唑和苯并 [c] 咔唑绝对浓度随 GI 增加而降低, 苯并 [a] 咔唑和苯并 [b] 咔唑百分含量随 GI 增加而降低, 苯并 [c] 咔唑百分含量随 GI 增加而升高。

胡庆油田原油伽马蜡烷含量高, 随着 GI 的增加, 咔唑类化合物绝对浓度均降低, 表明环境水体盐度对咔唑类化合物起抑制作用, 环境水体盐度越高, 越不

利于咔唑类化合物的形成。

2.3 原油成熟度的影响

胡庆油田原油以低成熟原油为主, 其次为未成熟原油, 成熟原油较少 (图 3)。原油 $\alpha\alpha C_{29} / (20S + 20R)$ 值为 0.11 ~ 0.42 大多数小于 0.3 普遍未达到成熟演化终点, 原油 $\alpha\beta\beta C_{29} / (\alpha\beta\beta + \alpha\alpha\alpha) C_{29}$ 值为 0.13 ~ 0.64 大多数小于 0.3 也表现为低成熟油特征。

分析表明, 随着原油成熟度的增加, 原油中链基咔唑、苯并咔唑绝对浓度均增加 (图 4), 其中链基咔

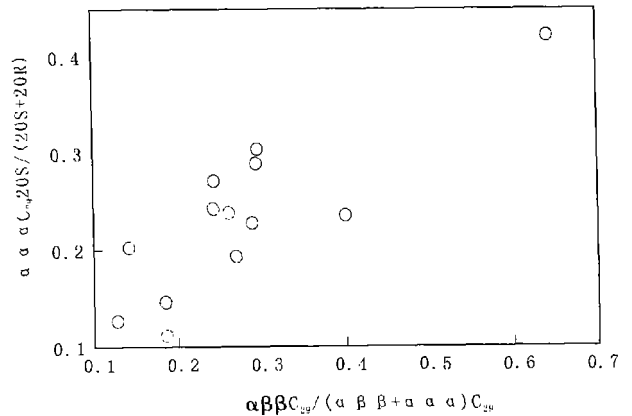


图 3 胡庆油田原油成熟度图

Fig 3 The maturity of crude oils in Huqing oilfield

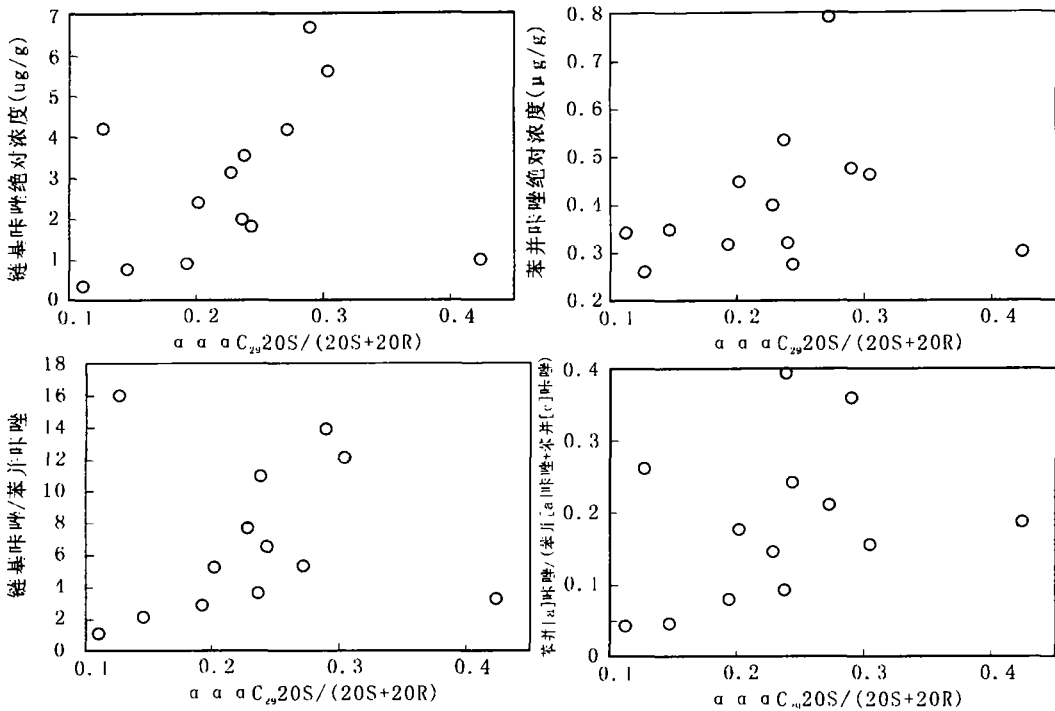


图 4 成熟度—咔唑类化合物含量及相对分布关系图

Fig 4 Maturity vs concentration and relative distribution of carbazole compounds

唑百分含量随成熟度增加而升高, 而苯并咔唑百分含量随成熟度增加而降低; 链基咔唑中, 咔唑、甲基咔唑、二甲基咔唑和 C₅ 咔唑绝对浓度均随成熟度增加而升高, 其中甲基咔唑和二甲基咔唑百分含量随原油成熟度增加而降低; 甲基咔唑中, 1-甲基咔唑、2-甲基咔唑、3-甲基咔唑和 4-甲基咔唑绝对浓度均随成熟度增加而增加, 其中 2-甲基咔唑和 4-甲基咔唑百分含量随成熟度增加而升高, 1-甲基咔唑百分含量随成熟度增加而降低。二甲基咔唑中, G₁、G₂、G₃ 绝对浓度均随成熟度增加而增加, 其中 G₁、G₂ 百分含量随成熟度增加而降低, G₃ 百分含量随成熟度增加而升高。苯并咔唑中, 苯并 [a] 咔唑绝对浓度随成熟度增加而增加, 苯并 [a] 咔唑和苯并 [b] 咔唑百分含量随成熟度增加而增加, 苯并 [c] 咔唑百分含量随成熟度增加而降低。

胡庆油田原油成熟度低, 原油成熟度与咔唑类化合物含量及相对组成关系密切, 成熟度对咔唑类化合物含量、链基咔唑/苯并咔唑及苯并咔唑比值 (苯并 [a] 咔唑 / (苯并 [a] 咔唑 + 苯并 [c] 咔唑)) 影响很大。由此推测在低成熟度时, 沉积有机质随成熟度的增加, 生成更多的原油与咔唑类化合物, 咔唑类化合物的生成速率高于原油, 链基咔唑生成速率高于苯并

咔唑, 苯并 [a] 咔唑的生成速率高于苯并 [c] 咔唑。

2.4 生物降解作用的影响

原油中各类生物标志化合物在生物降解作用过程中的损失顺序大体为: 正烷烃 > 类异戊二烯烃 > 甾烷 > 藿烷 > 重排甾烷 > 芳香甾烷, 因此常采用 (Pr+Ph) / (C₁₇ + C₁₈) 比值来衡量生物降解作用的程度^[8]。胡庆油田原油 (Pr+Ph) / (C₁₇ + C₁₈) 比值为 0.57~3.64 绝大多数小于 1.3 原油表现为轻微降解。

分析表明, 轻微生物降解作用对原油中咔唑类化合物含量及相对组成影响不大, 随生物降解程度加强, 链基咔唑和苯并咔唑绝对浓度变化不大, 苯并咔唑比值随降解程度增加而增加 (图 5)。

2.5 油气运移

咔唑类化合物的应用目前主要集中在油气运移中, 随着运移距离的增加, 原油中不同类型咔唑类化合物将发生运移分馏效应, 其分馏效应主要表现为以下四个方面: 原油中咔唑类化合物的绝对浓度逐渐降低; 链基咔唑系列比苯并咔唑系列富集; 屏蔽程度高的异构体比屏蔽程度低的异构体富集; 苯并 [c] 咔唑比苯并 [a] 咔唑富集。

胡庆油田原油中咔唑类化合物含量受成熟度影响很大, 链基咔唑/苯并咔唑及苯并咔唑比值也与原

油成熟度关系密切, 已不适合用来指示油气运移距离, 而二甲基咪唑同分异构体之间的相对比值所受影响较小, 仍可作为油气运移的有效参数。

胡庆油田原油来自东南方向的柳屯—海通集凹陷, 油气运移方向大致为北西向, 随运移距离的增加,

原油中 1, 8-二甲基咪唑 / 2, 7-二甲基咪唑比值增大 (图 6)。原油中 1, 8-二甲基咪唑 / 2, 7-二甲基咪唑比值普遍较小, 表明原油运移距离一般较近, 多为沿断层的垂向运移, 其中 H108 井原油中 1, 8-二甲基咪唑 / 2, 7-二甲基咪唑比值最大, 表明原油可能为水平

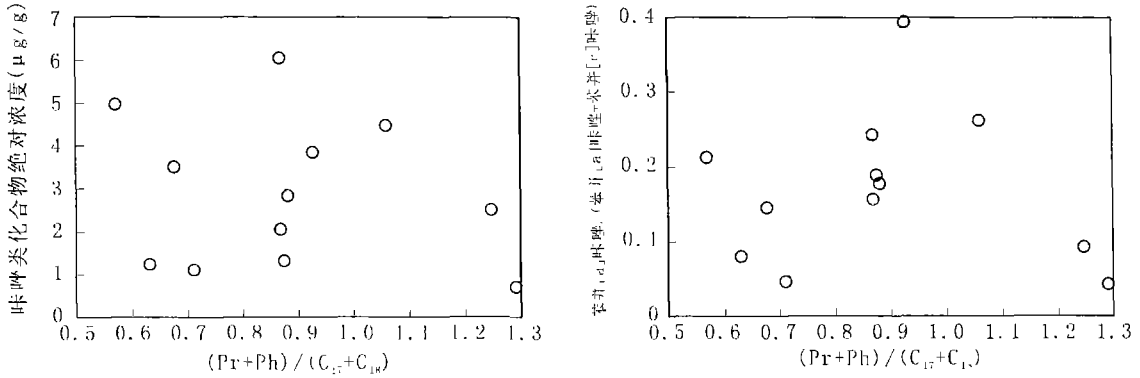


图 5 生物降解—咪唑类化合物含量及相对分布关系图

Fig 5 Biodegradation vs concentration and relative distribution of carbazole compounds

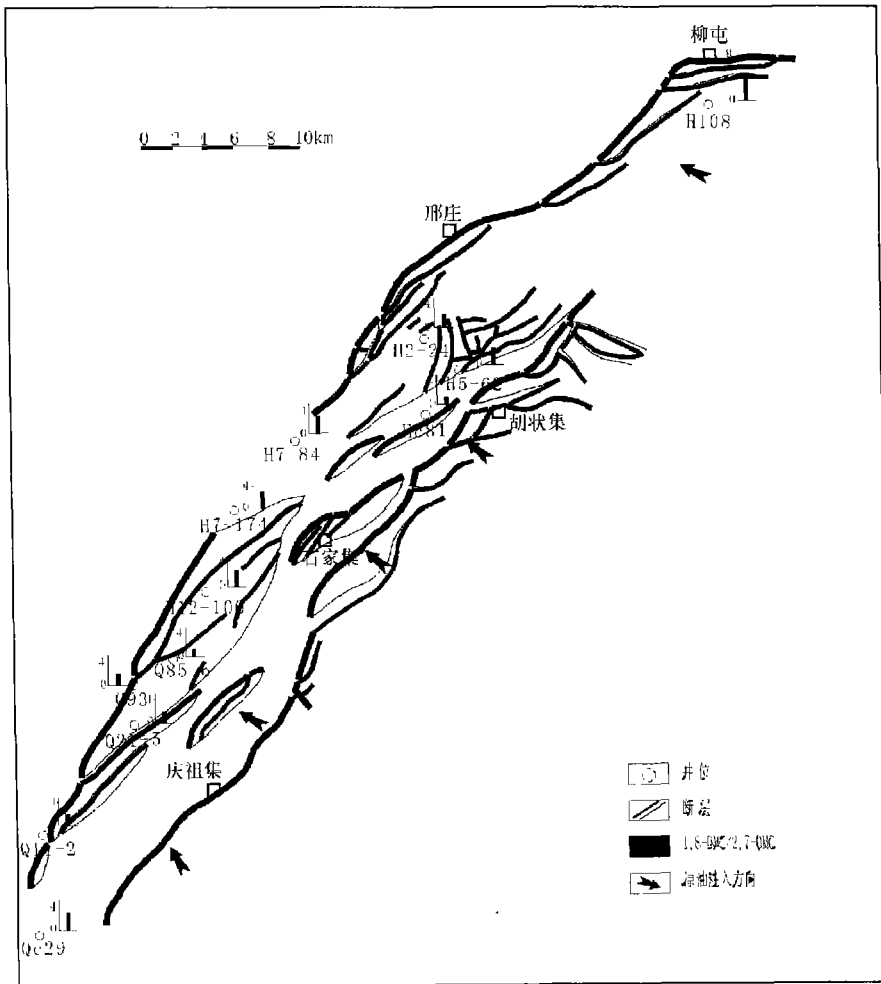


图 6 胡庆油田原油咪唑类化合物相对分布

Fig 6 Relative distribution of carbazole compounds in Huqing oilfield

方向远距离运移。

3 结论

通过对胡庆油田湖相原油中咔唑类化合物的分析,可以得出以下几点结论:

沉积环境对原油中咔唑类化合物含量及相对组分有一定影响,特别是伽马蜡烷指数对其影响比较明显。

原油成熟度对原油中咔唑类化合物含量及相对组分影响明显,链基咔唑、苯并咔唑及苯并咔唑比值随成熟度增加而升高。

胡庆油田原油生物降解程度低,原油中咔唑类化合物含量及相对组分所受影响很小。

胡庆油田原油咔唑类化合物含量、链基咔唑/苯并咔唑及苯并咔唑比值受原油成熟度影响明显,已不适合用来指示油气运移距离,而二甲基咔唑同分异构体比值所受影响小,仍可作为油气运移的有效参数。

参考文献 (References)

- 1 Li M, Later S R, Stoddart D, Bjory M. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: Derivation of migration related geochemical parameters. In: Cubitt J M, England W A, eds. *The Geochemistry of Reservoirs*. Geological Society Special Publication, 1995, 86: 103~123
- 2 Chen M. Response of pyrrolic and phenolic compounds to petroleum migration and in reservoir processes. Ph.D. Thesis. University of New-

- castle upon Tyne, U. K. 1995. 32~140
- 3 刘洛夫. 塔里木盆地群 4 井原油吡咯类含氮化合物地球化学研究. 沉积学报, 1997, 15(2): 184~187 [Liu Luofu. Investigation on pyrrolic nitrogen compounds in the Qun-4 well oil of the Tarim basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 184~187]
- 4 张中宁, 陈国俊, 薛莲花, 等. 准噶尔盆地北三台地区湖相原油咔唑类化合物的地球化学特征. 沉积学报, 2002, 20(1): 160~164 [Zhang Zhongning, Chen Guojun, Xue Lianhua, et al. Geochemical characteristics of carbazole compounds in lacustrine oils from Beisantai area, Junggar basin. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2002, 20(1): 160~164]
- 5 刘小平, 徐健. 高邮凹陷韦庄地区原油吡咯类含氮化合物运移分馏效应. 地球科学, 2004, 29(4): 461~466 [Liu Xiaoping, Xu Jian. Migration fractionation effects of pyrrolic nitrogen compounds of crude oil in Weizhuang area, Gaoyou sag. *Earth Science*, 2004, 29(4): 461~466]
- 6 林金辉, 伊海生, 李勇, 等. 藏北高原双湖地区中侏罗统海相油页岩生物标志化合物分布特征及其意义. 沉积学报, 2001, 19(2): 287~291 [Lin Jinhui, Yi Haisheng, Li Yong, et al. Characteristics of biomarker compounds and its implication of middle Jurassic oil shale sequence in Shuanghu area, northern Tibet plateau. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19(2): 287~291]
- 7 Sinnighe Damste J S, Kenig E, Koopmans M P, et al. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 69(9): 1895~1900
- 8 黄海平, 任芳祥, Larter S R. 生物降解作用对原油中苯并咔唑分布的影响. 科学通报, 2002, 47(16): 1271~1275 [Huang Haiping, Ren Fangxiang, Larter S R. Effect of biodegradation on benzocarbazole distribution in crude oil. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(16): 1271~1275]

Geochemical Characteristics of Carbazole Compounds in Lacustrine Oils in Huqing Oilfield

LU Jun-hai¹ CHEN Xiao-hong¹ YANG Xiang-hua² LV Xin-hua³

(1 China University of Petroleum, Beijing 102249; 2 China University of Geosciences, Wuhan 430074;

3. Zhongyuan Oilfield Company, SINOPEC, Puyang Henan 457001)

Abstract The maturity of lacustrine oils in Huqing oilfield is low, and the role of biodegradation is poor. Rich carbazole compounds including carbazole, alkylcarbazole and benzocarbazoles were detected by GC/MS in lacustrine oils from Huqing oilfield. The results indicate the maturity plays an important role on the concentration of carbazole compounds and its relative contents, and the biodegradation plays weak role on the carbazole compounds. The concentration of carbazole compounds, the ratio of alkylcarbazole/benzocarbazole and the benzocarbazole ratio are not suitable to be the indicator of the oil migration, which are mainly controlled by the maturity of lacustrine oils, and the isomer ratio of dimethylcarbazole is still a good parameter of the oil migration.

Key words Huqing oilfield, carbazole compounds, paleoenvironment, maturity, oil migration