

引用本文: 朱楠, 王爱国, 郭凯, 等. 含油砂岩抽提物中含氮化合物指标的有效性分析[J]. 石油实验地质, 2024, 46(2): 393-401. DOI: 10.11781/sydz202402393.

ZHU Nan, WANG Aiguo, GUO Kai, et al. Effectiveness of nitrogen compound indices of oil-bearing sandstone extracts[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2024, 46(2): 393-401. DOI: 10.11781/sydz202402393.

含油砂岩抽提物中含氮化合物指标的有效性分析

朱楠^{1,2}, 王爱国^{1,2}, 郭凯^{1,2}, 吴春燕³, 李春雨^{1,2}, 杨泽光^{1,2}, 何森森^{1,2}

1. 西北大学 地质学系, 西安 710069;

2. 西北大学 大陆动力学国家重点实验室, 西安 710069;

3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司 研究院, 西安 710075

摘要: 在油样匮乏地区鲜见利用含氮化合物示踪油气运移的报道, 究其原因是在含油砂岩抽提物中含氮化合物指标的有效性还不清楚, 为此, 设计了 2 组、5 种抽提方法的对比实验, 探讨了含氮化合物指标的有效性。实验结果显示, 随着抽提强度的增大, 抽提物的 1-4-甲基咪唑和 1,8-2,7-二甲基咪唑的比值逐渐减小, 但始终高于对照石油; 苯并咪唑 [a]/[c] 比值则保持相对稳定并接近对照石油。分析认为, 导致这些现象的根本原因是咪唑类异构体吸附能力的差异。在地表条件下, 该差异导致咪唑类异构体在游离烃—吸附烃之间发生分馏; 在抽提时, 该差异还导致它们在抽提物—岩石之间发生分馏。这 2 种分馏作用控制了含油砂岩抽提物中含氮化合物指标的变化。相较于 1-4-甲基咪唑和 1,8-2,7-二甲基咪唑, 苯并咪唑 [a]/[c] 受这 2 种分馏作用的影响较小, 比值的变化主要受控于运移分馏作用, 所指示的油气运移方向也符合地质实际, 因而成为含油砂岩抽提物中有效的含氮化合物指标, 可将其用于油样匮乏地区的石油运移示踪研究。

关键词: 含氮化合物; 抽提实验; 抽提物; 含油砂岩; 油气运移; 油气地球化学

中图分类号: TE135

文献标识码: A

DOI: 10.11781/sydz202402393

Effectiveness of nitrogen compound indices of oil-bearing sandstone extracts

ZHU Nan^{1,2}, WANG Aiguo^{1,2}, GUO Kai^{1,2}, WU Chunyan³, LI Chunyu^{1,2}, YANG Zeguanguang^{1,2}, HE Sensen^{1,2}

1. Department of Geology, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China;

2. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China;

3. Research Institute of Yanchang Petroleum (Group) Co. Ltd., Xi'an, Shaanxi 710075, China

Abstract: Reports on the utilization of nitrogen compounds to trace oil and gas migration in oil-scarce regions are limited. This scarcity can be attributed to the lack of clarity regarding the effectiveness of nitrogen compound indices in oil-bearing sandstone extracts. To address this knowledge gap, two sets of experiments were designed, encompassing five extraction methods, to evaluate the validity of nitrogen compound indices. The results showed that as the extraction intensity increased, the ratios of 1-4-methylcarbazole and 1,8-2,7-dimethylcarbazole in the extracts gradually decreased but remained consistently elevated compared to the control oils. The benzocarbazole [a]/[c] ratio remained relatively stable and closely aligned with the control oils. Upon analysis, it was concluded that the observed variations could be attributed to the differing adsorption capacities of carbazole isomers. These differences lead to the fractionation of carbazole isomers between free and adsorbed hydrocarbons under surface conditions, as well as between the extracts and rocks during the extraction process. In comparison to 1-4-methylcarbazole and 1,8-2,7-dimethylcarbazole, the benzocarbazole [a]/[c] ratio is less susceptible to these two fractionations, with its variations primarily governed by migration fractionation. Additionally, the indicated direction of oil and gas migration aligns with geological realities. Therefore, the benzocarbazole [a]/[c] ratio can be considered an effective nitrogen compound index in oil-bearing sandstone extracts, suitable for oil migration

收稿日期 (Received): 2023-05-15; 修订日期 (Revised): 2024-02-18; 出版日期 (Published): 2024-03-28.

作者简介: 朱楠 (2000—), 女, 硕士生, 能源地质学专业。E-mail: zhunan@stumail.nwu.edu.cn.

通信作者: 王爱国 (1984—), 男, 博士, 教授, 从事油气地球化学和油气运移成藏研究。E-mail: wag@nwu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金 (41402115) 和陕西省自然科学基金基础研究计划 (2020JQ-591) 联合资助。

© Editorial Office of Petroleum Geology & Experiment. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license.

tracing studies in oil-scarce regions.

Key words: nitrogen compound; extraction experiment; extract; oil-bearing sandstone; petroleum migration; petroleum geochemistry

含氮化合物是石油中的一类非烃化合物(含量为 0.1%~2%),包括碱性吡啶类化合物和中性吡咯类化合物^[1]。目前,人们对吡咯类化合物中的咪唑类化合物研究得较多,并将其应用于石油运移研究^[2-3]。其原理是:咪唑类化合物具有较强的极性,可通过与氮原子键合的氢键吸附于围岩^[4]。随着运移距离的增大,石油中咪唑类化合物的绝对丰度便会逐渐降低^[3],因而可用来示踪石油运移的方向或路径。另外,氢键的吸附能力还与咪唑中烷基取代基的位置有关。1、8 两个位置均被烷基取代的咪唑异构体称为屏蔽型异构体,仅有一个位置被取代者称为半屏蔽型异构体,两个位置均未被取代者称为裸露型异构体。由于这些咪唑异构体的极性存在屏蔽型<半屏蔽型<裸露型顺序的差异^[5],随着运移距离增大,石油中的屏蔽型异构体相对于裸露型异构体逐渐富集。

目前,含氮化合物示踪已成为石油运移研究中的一种常用技术手段,并在国内外许多地区成功地示踪了石油的运移方向或路径^[6-15]。需要注意的是,前人研究中使用的含氮化合物指标均来自石油样品,鲜见利用含油砂岩中的含氮化合物指标示踪石油运移的报道。为此,本文开展了含油砂岩抽提对比实验,通过分析不同抽提物中含氮化合物指标的变化特征,探讨了抽提物中含氮化合物指标的有效性,以期含氮化合物在油样缺少但含油砂岩发育地区的应用提供依据。

1 实验设计与测试方法

1.1 实验对比样品的选取

为了消除油源、成熟度、运移分馏效应的干扰,揭示抽提方法对含氮化合物指标的影响,本文优选鄂尔多斯盆地延长组 2 口探井(A 井和 B 井),在某一深度(表 1)既钻取了岩心又射孔采集了石油样品。由于处于同一油藏,我们假设在埋藏条件下,岩心中的游离烃与采集的石油在地化组成上是相同的。作为含油砂岩抽提物的对照物,油样的含氮化合物参数值就成为了开展抽提物含氮化合物指标等效性分析时的“标准答案”。

此外,本文还在鄂尔多斯盆地陕北斜坡采集了 44 个原油和 14 个含油砂岩样品,扩大实验样本,进一步验证对比实验中获得的认识。

1.2 沥青抽提方法设计

石油在储层中的赋存形式主要有 2 种:吸附烃和游离烃^[16]。开采出的石油一般对应于地下储层中的游离烃。然而,含油砂岩抽提物的组成却多种多样,难以确定:一方面,抽提方法不同,抽提物的化学组成也就不同;另一方面,当岩心钻取至地表后,由于温压降低,含油砂岩中的含氮化合物会在游离烃与吸附烃之间再次发生分馏。那么,抽提物究竟是什么(游离烃还是游离烃与吸附烃的混合物)?抽提物中含氮化合物的指标有无变化?为此,本文设计了 2 组、5 种沥青抽提方法的对比实

表 1 鄂尔多斯盆地 A 井和 B 井延长组原油及 5 种抽提含油砂岩方法对比

Table 1 Comparison of crude oil and five extraction methods for oil-bearing sandstones from Yanchang Formation of wells A and B in Ordos Basin

| 样号 | 深度/m | 样品类型 | 粉碎粒径/mm | 抽提方法 | 样品重量/g |
|-----|----------|------|---------|-------------|-------------|
| A | 2 294.76 | 原油 | | | 0.025~0.050 |
| A-1 | 2 294.76 | 含油砂岩 | 0.15 | ①混合溶剂+索氏抽提 | 20 |
| A-2 | 2 294.76 | 含油砂岩 | 0.15 | ②混合溶剂+超声波抽提 | 20 |
| A-3 | 2 294.76 | 含油砂岩 | 5~10 | ③混合溶剂+超声波抽提 | 20 |
| A-4 | 2 294.76 | 含油砂岩 | 0.15 | ④正己烷+超声波抽提 | 20 |
| A-5 | 2 294.76 | 含油砂岩 | 5~10 | ⑤正己烷+超声波抽提 | 20 |
| B | 2 223.52 | 原油 | | | 0.025~0.050 |
| B-1 | 2 223.52 | 含油砂岩 | 0.15 | ①混合溶剂+索氏抽提 | 20 |
| B-2 | 2 223.52 | 含油砂岩 | 0.15 | ②混合溶剂+超声波抽提 | 20 |
| B-3 | 2 223.52 | 含油砂岩 | 5~10 | ③混合溶剂+超声波抽提 | 20 |
| B-4 | 2 223.52 | 含油砂岩 | 0.15 | ④正己烷+超声波抽提 | 20 |
| B-5 | 2 223.52 | 含油砂岩 | 5~10 | ⑤正己烷+超声波抽提 | 20 |

注:表中混合溶剂为二氯甲烷:甲醇(9:1,体积比)。

验,抽提方法考虑了砂岩粉碎级别、萃取溶剂和抽提设备差异对抽提物组成的影响(表1)。

将砂岩样品粉碎至5~10 mm粒径的碎屑颗粒,混合均匀后分为5等份(每份20 g);随后,将其中3份进一步细碎为0.15 mm。萃取溶剂选用了正己烷、二氯甲烷与甲醇混合溶剂(9:1,体积比);抽提设备选用了超声波设备和索氏抽提仪,具体抽提操作方法如下。

1.2.1 索氏抽提

将0.15 mm粒径的粉末样品装入经抽提的滤纸筒中包好,并放入抽提器样品室。在底瓶中加入混合溶剂和数块铜片,加热温度小于或等于85 ℃,抽提72 h。抽提液在旋转蒸发仪中浓缩至约5 mL后,氮气吹干,恒重后称量。

1.2.2 超声波抽提

将样品置于250 mL的三角瓶中,加入50 mL溶剂后,放入超声波震荡仪中,30 ℃恒温水浴,超声波萃取30 min后倒出清液,如此重复多次,直至浸泡液无色。将这些抽提液收集混合,旋转蒸发浓缩至约5 mL后,氮气吹干,恒重后称量。

1.3 含氮化合物分离与测试

含氮化合物分离与测试在中国石油大学重质油国家重点实验室完成。称取定量原油或抽提物至样品瓶中,先用正己烷溶解样品,再加入定量的氘代咔唑。取SPE分离柱一支,先用正己烷润洗,再用正己烷、定量甲苯洗脱出饱和烃、芳烃,接着用甲苯洗脱出咔唑类化合物。将咔唑类化合物收集到锥形瓶中,经旋转蒸发仪70 ℃蒸发甲苯溶剂后,加入一定量的9-苯基咔唑,用二氯甲烷转入2 mL样品瓶待用。

含氮化合物测试在Bruker Scion TQ气相色谱

质谱联用仪上完成。色谱柱为HP-5MS弹性石英毛细柱(60 m×0.25 mm×0.25 mm)。载气为氦气,流速1 mL/min,进样口300 ℃,传输线290 ℃。升温程序:初温80 ℃,恒温1 min;以15 ℃/min升温至150 ℃,再以3 ℃/min升至270 ℃,保持10 min。质谱电离方式EI,电子能量70 eV,灯丝电流100 A,倍增器电压1 200 V。

2 结果与分析

2.1 抽提物的含氮化合物组成

从沥青抽提量上看,索氏抽提比超声波抽提大,极性溶剂(混合溶剂)比非极性溶剂(正己烷)大,细碎比粗碎的抽提量大(表2)。其中,抽提设备的影响最大,索氏抽提法的沥青抽提量明显大于另外4种方法的抽提量。从抽提物的组成上看,咔唑类化合物的组成较为接近,均由咔唑、甲基咔唑、二甲基咔唑、三甲基咔唑和苯并咔唑系列组成(表2),而且均以二甲基咔唑占主导,其次是三甲基咔唑、甲基咔唑,咔唑、苯并咔唑含量最少(图1)。使用超声抽提的情况下,无论是A组还是B组,碎样粒径对咔唑类化合物的组成影响不大,极性溶剂比非极性溶剂萃取出较多的苯并咔唑(表2)。本次实验中,索氏抽提的抽提强度最大,抽提物中咔唑类、苯并咔唑类含量明显较高。特别是A-1抽提物中,咔唑类含量竟高达18.0%。

需要注意的是,在咔唑类化合物组成上,5种沥青抽提物与对照石油均存在较大的差别(图1),均无法等效于对照石油。

2.2 抽提物含氮化合物指标的变化特征

1-/4-甲基咔唑(1-/4-MC)、1,8-/2,7-二甲基咔唑(1,8-/2,7-DMC)和苯并咔唑[a]/[c]

表2 鄂尔多斯盆地A井和B井延长组原油和含油砂岩抽提物中咔唑类化合物含量
Table 2 Percent of carbazole compounds in crude oil and oil-bearing sandstone extracts of Yanchang Formation from well A and B in Ordos Basin %

| 样号 | 样品类型 | 咔唑 | 甲基咔唑 | 二甲基咔唑 | 三甲基咔唑 | 苯并咔唑 | 抽提物含量 |
|-----|------|------|------|-------|-------|------|-------|
| A | 原油 | 1.3 | 10.6 | 48.2 | 37.4 | 2.6 | |
| A-1 | 含油砂岩 | 18.0 | 17.4 | 43.2 | 16.4 | 5.2 | 0.12 |
| A-2 | 含油砂岩 | 1.7 | 13.8 | 55.1 | 26.2 | 3.2 | 0.05 |
| A-3 | 含油砂岩 | 1.6 | 14.1 | 55.0 | 25.1 | 4.2 | 0.06 |
| A-4 | 含油砂岩 | 2.2 | 14.7 | 55.4 | 26.4 | 1.3 | 0.02 |
| A-5 | 含油砂岩 | 2.7 | 15.6 | 55.3 | 24.6 | 1.8 | 0.03 |
| B | 原油 | 1.7 | 10.5 | 48.0 | 36.5 | 3.3 | |
| B-1 | 含油砂岩 | 3.3 | 23.6 | 50.6 | 17.5 | 5.0 | 0.81 |
| B-2 | 含油砂岩 | 1.8 | 22.1 | 57.5 | 13.0 | 5.6 | 0.11 |
| B-3 | 含油砂岩 | 1.7 | 24.1 | 57.2 | 10.2 | 6.9 | 0.08 |
| B-4 | 含油砂岩 | 4.0 | 22.0 | 56.9 | 17.1 | 0.0 | 0.10 |
| B-5 | 含油砂岩 | 3.6 | 21.6 | 59.4 | 15.4 | 0.0 | 0.08 |

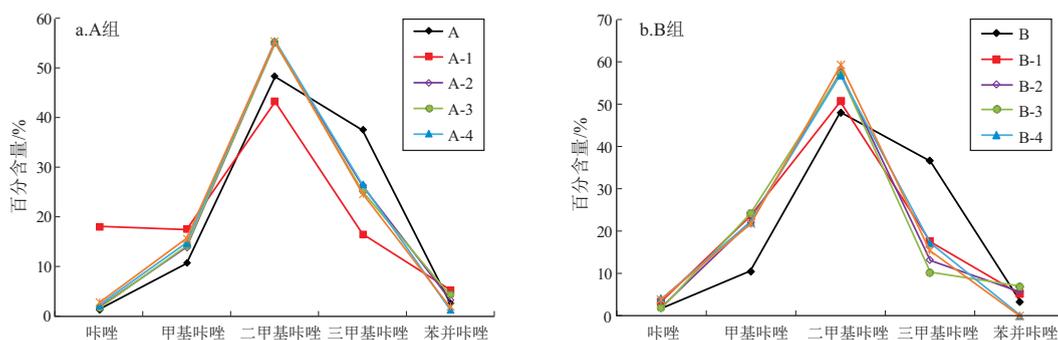


图 1 鄂尔多斯盆地 A 井和 B 井延长组原油和含油砂岩抽提物中咪唑类化合物含量对比

Fig.1 Percent of carbazole compounds in crude oil and oil-bearing sandstone extracts from Yanchang Formation of wells A and B in Ordos Basin

($[a]/[c]$)是目前常用的含氮化合物指标^[3,17],因此,本研究重点分析了这 3 个指标的变化规律。如图 2 和表 3 所示,在 2 组实验中,正己烷抽提物的 1-4-MC 和 1,8-/2,7-DMC 值异常高,显著高于对照石油。使用混合溶剂+超声波抽提方法获得的 1-4-MC 值也普遍较高,但 1,8-/2,7-DMC 开始向对照石油接近。索氏抽提法获得的 1-4-MC

和 1,8-/2,7-DMC 最为接近对照石油,但不稳定,出现个别异常值(如 B-1 抽提物的 1,8-/2,7-DMC)。

在 A 组, $[a]/[c]$ 的比值受抽提方法的影响较小,其在 5 种抽提方法中保持相对稳定,并均接近对照石油中的比值(图 2,表 3)。虽然进一步对比发现,正己烷+超声抽提法获得的 $[a]/[c]$ 与对照

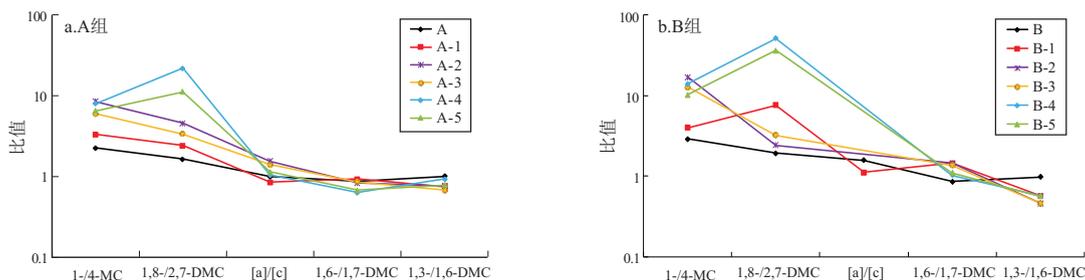


图 2 鄂尔多斯盆地 A 井和 B 井延长组原油和含油砂岩抽提物中含氮化合物指标对比

MC.甲基咪唑;DMC.二甲基咪唑; $[a]/[c]$.苯并咪唑 $[a]/[c]$ 。

Fig.2 Comparison of nitrogen compound indices between crude oil and oil-bearing sandstone extracts from Yanchang Formation of wells A and B in Ordos Basin

表 3 鄂尔多斯盆地 A 井和 B 井延长组原油及含油砂岩抽提物中含氮化合物指标

Table 3 Comparison of nitrogen compound indices between crude oil and oil-bearing sandstone extracts from Yanchang Formation of wells A and B in Ordos Basin

| 样号 | 样品类型 | 抽提方法 | 1-4-MC | 1,8-/2,7-DMC | $[a]/[c]$ | 1,6-/1,7-DMC | 1,3-/1,6-DMC |
|-----|------|-------------|--------|--------------|-----------|--------------|--------------|
| A | 原油 | | 2.23 | 1.63 | 0.99 | 0.86 | 1.00 |
| A-1 | 含油砂岩 | ①混合溶剂+索氏抽提 | 3.28 | 2.41 | 0.84 | 0.92 | 0.74 |
| A-2 | 含油砂岩 | ②混合溶剂+超声波抽提 | 8.44 | 4.54 | 1.54 | 0.82 | 0.76 |
| A-3 | 含油砂岩 | ③混合溶剂+超声波抽提 | 5.95 | 3.33 | 1.39 | 0.85 | 0.67 |
| A-4 | 含油砂岩 | ④正己烷+超声波抽提 | 7.89 | 21.84 | 1.03 | 0.63 | 0.92 |
| A-5 | 含油砂岩 | ⑤正己烷+超声波抽提 | 6.45 | 11.13 | 1.13 | 0.67 | 0.78 |
| B | 原油 | | 2.88 | 1.92 | 1.58 | 0.85 | 0.98 |
| B-1 | 含油砂岩 | ①混合溶剂+索氏抽提 | 4.01 | 7.63 | 1.11 | 1.44 | 0.57 |
| B-2 | 含油砂岩 | ②混合溶剂+超声波抽提 | 16.85 | 2.43 | - | 1.44 | 0.46 |
| B-3 | 含油砂岩 | ③混合溶剂+超声波抽提 | 12.71 | 3.23 | - | 1.36 | 0.46 |
| B-4 | 含油砂岩 | ④正己烷+超声波抽提 | 14.02 | 51.62 | - | 1.02 | 0.57 |
| B-5 | 含油砂岩 | ⑤正己烷+超声波抽提 | 10.24 | 36.31 | - | 1.10 | 0.56 |

注:MC.甲基咪唑;DMC.二甲基咪唑,表中混合溶剂为二氯甲烷:甲醇(9:1,体积比); $[a]/[c]$.苯并咪唑 $[a]/[c]$ 。

石油更为接近,但该方法在B组并没有获得苯并咪唑。同时,混合溶剂+超声抽提法在B组中也没有获得苯并咪唑[c]。因此,5种抽提方法中,抽提强度较大的混合溶剂+索氏抽提法无疑是最接近对照石油的抽提方法。

在索氏抽提法获得的2组含氮化合物指标中,相对于对照石油,1-/4-MC分别存在39%和47%的偏差,1,8-/2,7-DMC分别存在48%和29%的偏差,而[a]/[c]分别存在15%和30%的偏差(表3)。可见,3个含氮化合物指标中,[a]/[c]最为接近对照石油。

2.3 抽提物含氮化合物指标变化的原因

前文已述,抽提物的1-/4-MC和1,8-/2,7-DMC受抽提方法影响较大,其值随抽提强度的增大而减小。然而,[a]/[c]受抽提方法的影响较小,其值保持相对稳定并接近于对照石油。易传俊等^[18]曾使用正己烷+超声抽提、二氯甲烷+超声抽提、三氯甲烷+索氏抽提3种方法对含油页岩开展过连续抽提对比实验,含氮化合物指标变化特征与本实验类似。究其原因,这很可能与地表条件下含油砂岩内的吸附分馏作用和抽提过程中的分馏作用有关。

2.3.1 地表吸附分馏

前人在开展“连续抽提实验”中发现^[18-19],正己烷+超声波抽提法获得的抽提物主要是岩石中的游离烃,而混合溶剂或者三氯甲烷+索氏抽提法获得的抽提物主要是岩石中的吸附烃。因此,本实验中的④、⑤号抽提方法获得的主要是游离烃,①、②、③号抽提方法获得的应是游离烃与吸附烃的混合物。如表3所示,④、⑤号抽提方法获得的1-/4-MC和1,8-/2,7-DMC比值明显不同于对照石油。这表明,地表条件下岩石中的游离烃已经不同于地下状态的游离烃。

含氮化合物吸附围岩的氢键属于分子间作用力^[20],对温度变化比较敏感。当温度降低时,氢键的作用力会增大,进而导致更多的含氮化合物吸附于围岩^[21-22]。当地下岩心被钻采至地表后,随着温度降低,含氮化合物吸附能力陡然增大,于是,原先埋藏条件下游离烃、吸附烃之间的平衡状态被打破,部分游离态的咪唑类化合物转变为吸附态。在吸附的过程中,裸露型异构体比屏蔽型异构体更容易吸附于矿物表面,故导致裸露型异构体在吸附烃中逐渐富集,而屏蔽型异构体在残余的游离烃中逐渐富集(本文称之为吸附分馏作用)。由于1-/4-MC和1,8-/2,7-DMC均为“屏蔽型/裸露

型”指标,因此在吸附分馏作用下,④、⑤号抽提法获得的1-/4-MC和1,8-/2,7-DMC比值相对于对照石油明显增大。可以想象,如果不存在地表条件下的吸附分馏,④、⑤号抽提法获得的抽提物会等效于对照石油,1-/4-MC和1,8-/2,7-DMC比值应该等于对照石油的值。

2.3.2 抽提分馏

对含油砂岩抽提时,抽提强度不同,抽提物的组分就不同,本文称之为抽提分馏作用。从⑤号至①号抽提方法,抽提强度逐渐增大,岩石中越来越多的吸附烃被抽提出来。由于吸附烃富集裸露型咪唑异构体,因此随着抽提物中的吸附烃含量逐渐增大,1-/4-MC和1,8-/2,7-DMC比值逐渐降低,并逐渐向对照石油接近。

相较而言,[a]/[c]为“裸露型/裸露型”指标^[23],苯并咪唑[a]与苯并咪唑[c]具有相近的地球化学行为,受地表条件下的吸附分馏作用和抽提分馏作用影响较弱。因而,5种抽提法获得的[a]/[c]比值保持相对稳定,并接近于对照石油。为了验证这一认识,我们又检验了同为“裸露型/裸露型”的1,6-/1,7-DMC和1,3-/1,6-DMC比值的变化的情况,结果二者表现出与[a]/[c]较为一致的地化特征(表3,图2)。

2.4 抽提物含氮化合物指标的有效性

2.4.1 含氮化合物指标的稳定性

前文已述,5种抽提方法中,混合溶剂+索氏抽提法获得的抽提物中含氮化合物指标最为接近对照石油,但也出现个别异常高值(如B-1的1,8-/2,7-DMC比值)的现象,揭示含氮化合物指标即使在相同的抽提条件下也可能具有不稳定性。因此,为了验证含氮化合物指标在抽提过程中的稳定性,本文扩大了实验样本,对鄂尔多斯盆地陕北斜坡中的44个原油和14个含油砂岩样品(含油砂岩样品位于油样的分布范围内)开展了含氮化合物指标对比分析。对含油砂岩样品抽提时,均采用了①号抽提方法。经油源对比,这些原油和抽提物的生源指标相似,它们均来自长7段优质烃源岩(另文发表)。

在空间分布上,油样的分布范围大于抽提物的分布范围。依据运移分馏效应,原油应该比抽提物具有更大的含氮化合物指标变化范围,然而,实际结果却完全相反。如图3所示,原油的1-/4-MC与1,8-/2,7-DMC比值分别介于1.69~3.42和1.71~3.08,而含油砂岩抽提物的1-/4-MC与1,8-/2,7-DMC比值分别为2.8~9.39和2.66~9.73。抽

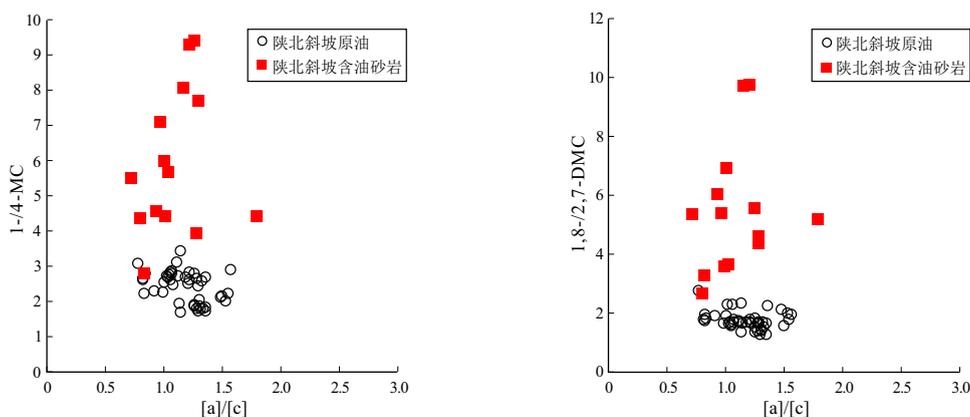


图 3 鄂尔多斯盆地陕北斜坡延长组石油与含油砂岩抽提物含氮化合物指标对比

Fig.3 Comparison of nitrogen compound indices between oil and oil-bearing sandstone extracts from Yanchang Formation of wells A and B in Ordos Basin

提物的这 2 个指标不但明显高于石油的比值,而且变化范围更大。这表明,1-4-MC 与 1,8-/2,7-DMC 在抽提条件不变的情况下确实存在不稳定性。反观 [a]/[c],其值域与原油的值域波动范围基本一致,显示出了较强的稳定性。

2.4.2 含氮化合物指标的有效性

前人^[24-26]研究表明,鄂尔多斯盆地陕北斜坡中的长 6 油藏为湖盆中心长 7 烃源岩排出的石油沿长 6 砂体北东向侧向运移聚集而成。基于此认识,本文利用长 6 含油砂岩抽提物的含氮化合物指标,在陕北斜坡(图 4a 中 X、Y 地区)开展了石油运

移踪对比分析,以验证含油砂岩抽提物含氮化合物指标的有效性。

需要注意的是,石油中的含氮化合物指标不仅受运移分馏的影响,还受成熟度、生油母质、母源沉积环境和生物降解等因素的影响^[29-33]。为此,在验证抽提物含氮化合物指标的有效性之前,我们对运移分馏之外的影响因素进行了分析。首先,从抽提物的总离子流(TIC)图可以看出,抽提物的正构烷烃非常发育,TIC 图中未出现“UCM 鼓包”(图 5),而且 Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈值分别为 0.48~0.53 和 0.49~0.62(表 4),未出现异常。这表明,这些含油

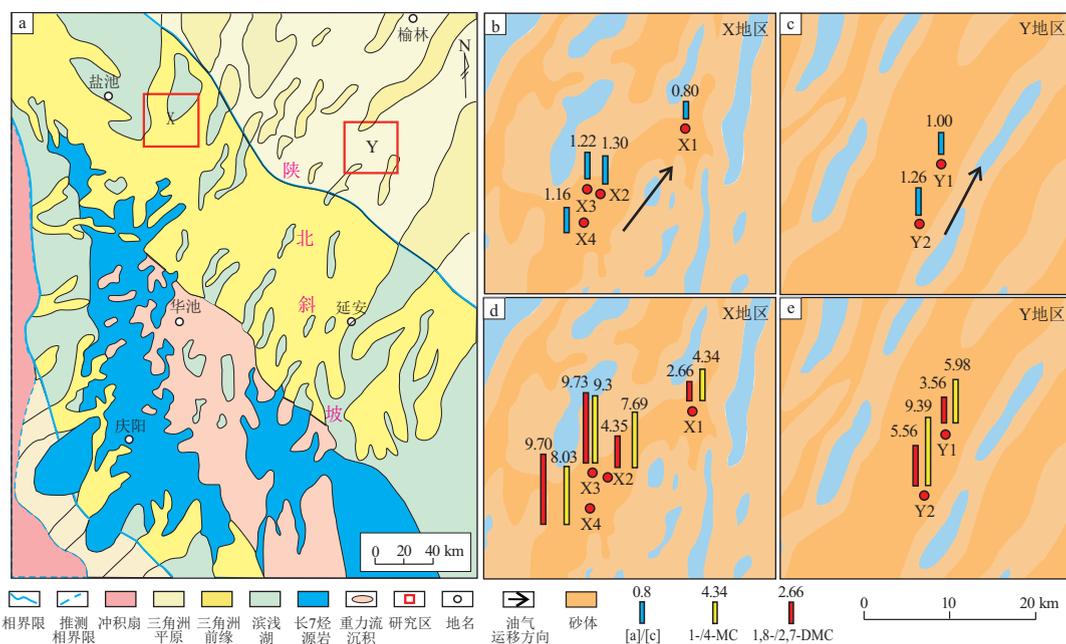


图 4 鄂尔多斯盆地陕北斜坡含油砂岩抽提物的含氮化合物指标示踪石油运移方向对比

a.长 6 砂体展布及长 7 烃源岩范围(据文献^[27-28]修改);b-c.X 和 Y 地区内 [a]/[c] 指示的石油运移方向;d-e.X 和 Y 地区内 1-4-MC 和 1,8-/2,7-DMC 比值分布。

Fig.4 Comparison of petroleum migration direction indicated by nitrogen compound indices in oil-bearing sandstone extracts from Shaanbei Slope of Ordos Basin

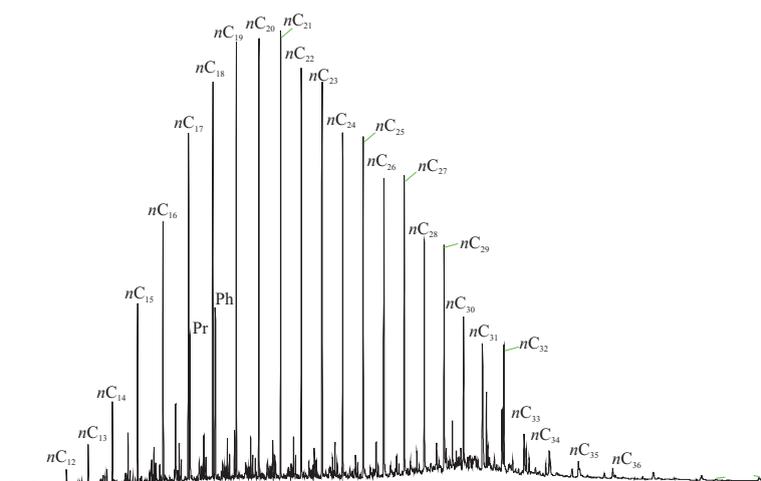


图5 鄂尔多斯盆地陕北斜坡含油砂岩抽提物的代表性总离子流(TIC)图

Fig.5 Representative total ion chromatogram (TIC) of oil-bearing sandstone extracts from Shaanbei Slope of Ordos Basin

表4 鄂尔多斯盆地陕北斜坡 X、Y 地区含油砂岩抽提物地球化学数据

Table 4 Geochemical data of oil-bearing sandstone extracts from X and Y areas of Shaanbei Slope, Ordos Basin

| 井名 | Pr/ nC_{17} | Ph/ nC_{18} | Pr/Ph | 伽马蜡烷 指数 | C_{27}/C_{29} 规则甾烷 | $C_{29}20S/$ (S+R) | $C_{29}\beta\beta/$ ($\beta\beta+\alpha\alpha$) | Ts/ (Ts+Tm) | $C_{29}Ts/$ C_{30} 藿烷 | 重排 藿烷指数 |
|----|------------------|------------------|-------|------------|-------------------------|-----------------------|--|----------------|----------------------------|------------|
| X1 | 0.51 | 0.55 | 0.80 | 0.07 | 1.16 | 0.47 | 0.53 | 0.44 | 0.15 | 0.06 |
| X2 | 0.48 | 0.49 | 0.78 | 0.06 | 1.36 | 0.44 | 0.52 | 0.49 | 0.16 | 0.07 |
| X3 | 0.53 | 0.54 | 0.76 | 0.07 | 1.19 | 0.44 | 0.53 | 0.46 | 0.16 | 0.07 |
| X4 | 0.50 | 0.55 | 0.66 | 0.07 | 1.10 | 0.44 | 0.53 | 0.43 | 0.15 | 0.05 |
| Y1 | 0.49 | 0.62 | 0.55 | 0.06 | 1.26 | 0.45 | 0.52 | 0.37 | 0.13 | 0.03 |
| Y2 | 0.49 | 0.55 | 0.63 | 0.07 | 1.06 | 0.48 | 0.53 | 0.35 | 0.14 | 0.03 |

砂岩并未发生生物降解,与前人的认识一致^[32]。其次,这些含油砂岩的生源指标(如 Pr/Ph,伽马蜡烷指数、 C_{27}/C_{29} 规则甾烷)非常相近(表4),揭示这些原油来自相同的沉积环境,即同源。最后,X和Y地区中含油砂岩抽提物的成熟度指标($C_{29}20S/(S+R)$ 、 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ 、 $Ts/(Ts+Tm)$ 、 $C_{29}Ts/C_{30}$ 藿烷、重排藿烷指数)也非常相近(表4)。因此,在X和Y地区,成熟度、生油母质、母源沉积环境和生物降解对含氮化合物指标的影响均可以被排除,而运移分馏效应和抽提效应应该是X、Y地区抽提物含氮化合物指标变化的两大原因。

前文已述,含油砂岩的抽提过程对[a]/[c]影响较小,[a]/[c]比值的变化主要受控于运移分馏作用。如图4b-c所示,抽提物的[a]/[c]比值具有自南西向北东(沿砂体走向)减小的趋势,指示了北东向的石油运移,这与现有的地质认识相符;同时也证实了抽提物中[a]/[c]在示踪石油运移方面的有效性。反观1,8-/2,7-DMC与1-/4-MC比值,它们都具有向北东方向减小的趋势(图4d-e),指示了南西向的石油运移,有悖于地质实际。

究其原因,抽提物中的1,8-/2,7-DMC与1-/4-MC比值受抽提过程的影响较大且不稳定,已失去了示踪石油运移的能力。

综上所述,含油砂岩抽提物中[a]/[c]不但受地表吸附分馏和抽提分馏的影响较小,而且在抽提过程中具有较强的稳定性,其值与同油藏石油也很接近,所指示的油气运移方向也符合地质实际,因而是抽提物中有效的含氮化合物指标。然而,1-/4-MC、1,8-/2,7-DMC不具有这些特征,不是抽提物中有效的含氮化合物指标。因此,在利用含油砂岩抽提物的含氮化合物研究油气运移方向时,应优先考虑[a]/[c]。

3 结论

(1)从沥青抽提量上看,索氏抽提比超声波抽提大,极性溶剂(混合溶剂)比非极性溶剂(正己烷)大,细碎比粗碎的抽提量要大。混合溶剂+索式抽提法对含油砂岩中的洗提效果最好,抽提量最大。在喹啉类化合物组成上,5种沥青抽提物与对照石油均存在较大差别,无法等效于对照石油。

(2) 1-4-甲基咪唑和 1,8-2,7-二甲基咪唑为“屏蔽型/裸露型”指标,其值受地表吸附分馏作用和抽提分馏作用影响较大,并随抽提强度的增大而减小,但始终高于对照石油。苯并咪唑[a]/[c]为“裸露型/裸露型”指标,其值受分馏作用影响较弱,保持相对稳定并接近对照石油的值。

(3) 在实际案例中,1-4-甲基咪唑与 1,8-2,7-二甲基咪唑受抽提方法影响较大且不稳定,已无法指示油气的运移方向;苯并咪唑[a]/[c]受抽提方法影响较弱且稳定性强,能准确地指示了石油的运移方向,因此是含油砂岩抽提物中有效的含氮化合物指标。

致谢:在写作过程中,得到了中国石油大学(北京)张未来老师的帮助,在此致以衷心的感谢!

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

作者贡献/Authors' Contributions

朱楠、王爱国、吴春燕参与研究设计;郭凯、李春雨、杨泽光、何森森完成样品采集工作和实验操作;朱楠、王爱国参与论文写作和修改。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。

The study was designed by ZHU Nan, WANG Aiguo and WU Chunyan. The sample collection and experimental operation were completed by GUO Kai, LI Chunyu, YANG Zeguang and HE Sensen. The manuscript was drafted and revised by ZHU Nan and WANG Aiguo. All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] 郭佳,牛博.有机地球化学方法示踪石油运移的研究进展[J].吉林化工学院学报,2016,33(5):1-4.
GUO Jia, NIU Bo. Progresses in organic geochemical studies on tracing oil migration [J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2016, 33(5): 1-4.
- [2] 刘洛夫,徐新德,毛东风,等.咪唑类化合物在油气运移研究中的应用初探[J].科学通报,1997,42(4):420-423.
LIU Luofu, XU Xinde, MAO Dongfeng, et al. Application of carbazole compounds in study of hydrocarbon migration [J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42(23): 1970-1974.
- [3] 杨宪彰,徐志明,赵丹阳.含氮化合物在油气地球化学中的应用[J].天然气地球科学,2005,16(6):809-813.
YANG Xianzhang, XU Zhiming, ZHAO Danyang. The using of nitrogen compounds in geochemistry [J]. Natural Gas Geoscience, 2005, 16(6): 809-813.
- [4] 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):85-93.
WANG Tieguan, LI Sumei, ZHANG Aiyun, et al. A discussion on petroleum migration in the Lunnan Oilfield of Xinjiang based on nitrogen compounds [J]. Acta Geologica Sinica, 2000, 74(1): 85-93.
- [5] 卢青,包建平.咪唑类化合物的地球化学意义及应用[J].广

东石油化工学院学报,2013,23(6):20-23.

- LU Qing, BAO Jianping. The overview of research progress on carbazole compounds [J]. Journal of Guangdong University of Petrochemical Technology, 2013, 23(6): 20-23.
- [6] 刘洛夫,康永尚.运用原油吡咯类含氮化合物研究塔里木盆地塔中地区石油的二次运移[J].地球化学,1998,27(5):475-482.
LIU Luofu, KANG Yongshang. Investigation on secondary migration of oils in central Tarim, Tarim Basin using pyrrolic nitrogen compounds [J]. Geochimica, 1998, 27(5): 475-482.
- [7] 李贤庆,侯读杰,肖贤明,等.应用含氮化合物探讨油气运移和注入方向[J].石油实验地质,2004,26(2):200-205.
LI Xianqing, HOU Dujie, XIAO Xianming, et al. Study of oil migration and injection directions by nitrogen compounds [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2004, 26(2): 200-205.
- [8] 章倩倩,田东恩,马艳荣,等.应用含氮化合物判别油气运移的方向[J].长江大学学报(自然科学版),2012,9(5):90-92.
ZHANG Qianqian, TIAN Dongen, MA Yanrong, et al. Methods of distinguishing nitrogen compound migration orientation by using carbazole compound [J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2012, 9(5): 90-92.
- [9] 张寒池.新沟地区原油的含氮化合物分布及油气运移方向[J].化工管理,2017(18):47-48.
ZHANG Hanchi. Distribution of nitrogen-containing compounds and oil and gas migration in Xingou area [J]. Chemical Enterprise Management, 2017(18): 47-48.
- [10] 付金华,段明辰,段毅,等.华庆地区长 8 原油含氮化合物及运移研究[J].中国矿业大学学报,2017,46(4):838-845.
FU Jinhua, DUAN Mingchen, DUAN Yi, et al. Characteristics of nitrogen compounds and migration of crude oil in Chang 8 subsection of Huaqing region in Ordos Basin, China [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2017, 46(4): 838-845.
- [11] DIAS L C, BAHIA P V B, DO AMARAL D N, et al. Nitrogen compounds as molecular markers: an overview of analytical methodologies for its determination in crude oils and source rock extracts [J]. Microchemical Journal, 2020, 157: 105039.
- [12] LI Maowen, LARTER S R, STODDART D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1995, 86(1): 103-123.
- [13] ZIEGS V, NOAH M, POETZ S, et al. Unravelling maturity- and migration-related carbazole and phenol distributions in Central Graben crude oils [J]. Marine and Petroleum Geology, 2018, 94: 114-130.
- [14] FABOYA O L, SONIBARE O O, LIAO Zewen, et al. Occurrence and distribution of carbazoles and benzocarbazoles in Tertiary Niger delta source rocks [J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32(24): 2938-2952.
- [15] LI Maowen, LARTER S R, FROLOV Y B, et al. Adsorptive interaction between nitrogen compounds and organic and/or mineral phases in subsurface rocks. Models for compositional fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during petroleum migration [J]. Journal of High Resolution Chromatography,

- 1994,17(4):230-236.
- [16] LI Chao, CHEN Guojun, LI Xiaotian, et al. The occurrence of tight oil in the Chang 8 lacustrine sandstone of the Huaqing area, Ordos Basin: insights into the content of adsorbed oil and its controlling factors[J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2022, 7(1):27-37.
- [17] 刘俊海, 陈小宏, 杨香华. 吡咯类含氮化合物油气运移参数适用性研究[C]//第四届油气成藏机理与资源评价国际学术研讨会论文集. 北京:石油工业出版社, 2006.
- LIU Junhai, CHEN Xiaohong, YANG Xianghua. Study on the applicability of hydrocarbon migration parameters of pyrrole nitrogen-containing compounds[C]//The 4th International Symposium on Reservoir Mechanism and Resource Evaluation. Beijing: Petroleum Industry Press, 2006.
- [18] 易传俊, 陈小慧. 含油页岩连续抽提物芳烃与含氮化合物组成特征[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(29):233-240.
- YI Chuanjun, CHEN Xiaohui. Aromatic hydrocarbon and non-hydrocarbon composition characteristics of sequential extracts of oil-bearing shales with different polarity reagents[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(29):233-240.
- [19] 陈小慧, 张敏. 含油页岩不同极性试剂连续抽提物饱和烃组成特征[J]. *大庆石油地质与开发*, 2017, 36(3):168-174.
- CHEN Xiaohui, ZHANG Min. Composition characteristics of the saturated hydrocarbon of the sequential extracts from the oil-bearing shales with different polarity reagents[J]. *Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing*, 2017, 36(3):168-174.
- [20] 张宝, 包建平. 有机含氮化合物研究新进展[J]. *天然气地球科学*, 2004, 15(2):182-186.
- ZHANG Bao, BAO Jianping. New progress on organonitrogen compound studies[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2004, 15(2):182-186.
- [21] 丛奇, 陈君青, 卢贵武, 等. 利用分子动力学模拟研究页岩吸附能力的影响因素及微观机理的综述[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2022, 53(9):3474-3489.
- CONG Qi, CHEN Junqing, LU Guiwu, et al. Review on influencing factors and microscopic mechanism of shale adsorption capacity by molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2022, 53(9):3474-3489.
- [22] 王永诗, 李政, 王民, 等. 渤海湾盆地济阳坳陷陆相页岩油吸附控制因素[J]. *石油与天然气地质*, 2022, 43(3):489-498.
- WANG Yongshi, LI Zheng, WANG Min, et al. Factors controlling lacustrine shale oil adsorption in the Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. *Oil & Gas Geology*, 2022, 43(3):489-498.
- [23] 王帅. 鄂尔多斯盆地华庆地区延长组油气储层与输导体系研究[D]. 大庆:东北石油大学, 2014.
- WANG Shuai. Research on the oil and gas reservoir and pathway systems in Yanchang Group of Huaqing area, Ordos's Basin[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2014.
- [24] QU Hongjun, YANG Bo, GAO Shengli, et al. Controls on hydrocarbon accumulation by facies and fluid potential in large-scale lacustrine petroliferous basins in compressional settings: a case study of the Mesozoic Ordos Basin, China[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2020, 122:104668.
- [25] 杨泽光. 鄂尔多斯盆地三边北地区长6、长7石油成藏过程[D]. 西安:西北大学, 2022.
- YANG Zeguang. Petroleum accumulation process of Chang 6 and Chang 7 member in Sanbianbei area, Ordos Basin[D]. Xi'an: Northwest University, 2022.
- [26] 王乃军, 赵靖舟, 赵卫卫, 等. 鄂尔多斯盆地三叠系长6油层组“准连续型”油气藏成藏主控因素[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2012, 48(4):8-13.
- WANG Naijun, ZHAO Jingzhou, ZHAO Weiwei, et al. Key controlling factors for petroleum accumulation in “quasi-continuous” oil reservoirs of Chang 6 oil-bearing formation of Triassic, Ordos Basin[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2012, 48(4):8-13.
- [27] 廖青. 鄂尔多斯盆地长7段有效烃源岩及其控油作用[D]. 北京:中国石油大学(北京), 2019.
- LIAO Qing. Effective source rock and its control to crude oil in the Chang 7 member of the Ordos Basin[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2019.
- [28] 付金华, 郭正权, 邓秀芹. 鄂尔多斯盆地西南地区上三叠统延长组沉积相及石油地质意义[J]. *古地理学报*, 2005, 7(1):34-44.
- FU Jinhua, GUO Zhengquan, DENG Xiuqin, et al. Sedimentary facies of the Yanchang Formation of Upper Triassic and petroleum geological implication in southwestern Ordos Basin[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2005, 7(1):34-44.
- [29] 王青春, 朱扬明, 贺萍, 等. 中性含氮化合物的演化及地化意义[J]. *地质地球化学*, 2002, 30(4):15-19.
- WANG Qingchun, ZHU Yangming, HE Ping, et al. Evolution of neutral nitrogen-containing compounds and geochemical significance[J]. *Geology-Geochemistry*, 2002, 30(4):15-19.
- [30] 张枝焕, 王铁冠, 吴水平, 等. 原油中部分吡咯类含氮化合物运移参数的适用性[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 2004, 31(2):162-167.
- ZHANG Zhihuan, WANG Tieguan, WU Shuiping, et al. Discussion on effects of pyrrolic nitrogen compound parameters on petroleum migration[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 2004, 31(2):162-167.
- [31] 张春明, 赵红静, 梅博文, 等. 微生物降解对原油中咪唑类化合物的影响[J]. *石油与天然气地质*, 1999, 20(4):341-343.
- ZHANG Chunming, ZHAO Hongjing, MEI Bowen, et al. Effect of biodegradation on carbazole compounds in crude oils[J]. *Oil & Gas Geology*, 1999, 20(4):341-343.
- [32] 王传远, 段毅, 杜建国. 母源、沉积环境和成熟度对中性含氮化合物分布的影响[J]. *新疆石油地质*, 2008, 29(3):299-302.
- WANG Chuanyuan, DUAN Yi, DU Jianguo. The effects of source rock, depositional environment and maturity on distribution of neutral nitrogen compounds[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2008, 29(3):299-302.
- [33] LI Maowen, FOWLER M G, OBERMAJER M, et al. Geochemical characterization of Middle Devonian oils in NW Alberta, Canada: possible source and maturity effect on pyrrolic nitrogen compounds[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(9):1039-1057.