

中国东部陆相断陷盆地原油中烷基酚形成与分布控制因素分析

周树青*, 黄海平

中国地质大学(北京)能源学院, 北京 100083

* E-mail: zsqrh@126.com

收稿日期: 2007-11-24; 接受日期: 2008-04-06

“长江学者和创新团队发展计划”项目(编号: IRT0546)和教育部科学技术研究重点项目(编号: 106112)资助

摘要 通过对中国东部两个陆相断陷盆地原油样品的详细地球化学分析, 研究原油中烷基酚控制因素. 开鲁盆地陆家堡凹陷的原油来源于下白垩统源岩, 而渤海湾盆地东营凹陷的原油来源于古近系源岩. 每个盆地中所有原油经历了较短的运移距离, 并且具有相似的成熟度. 不同油田同系物分布的差异可能是由源岩有机相变化引起的. 与东营凹陷相比, 陆家堡凹陷原油明显具有较高的 C_3 -酚含量(前缀指连接到苯酚分子上的烷基碳数), 而甲酚和 C_2 -酚含量较少. 烷基酚的异构体分布, 特别是 C_3 -酚异构体分布可能受沉积环境控制: 偏氧化的淡水环境容易形成丙基或异丙基取代的 C_3 -烷基酚, 而强还原的咸水环境更容易形成三甲基取代的 C_3 -烷基酚. 同一油气系统中运移分馏作用是影响原油中烷基酚浓度变化的重要因素, 原油中烷基酚浓度沿运移方向降低. 结合地质因素, 烷基酚浓度可以区分不同的输导体系: 当原油沿砂体运移时, 烷基酚浓度降低明显, 但沿断层垂向运移时, 烷基酚浓度变化不大. 但许多可能与运移距离有关的异构体比值并不像烷基咔唑那样有效地指示油气运移方向, 表明酚类化合物分布的影响因素复杂.

关键词

陆家堡凹陷
开鲁盆地
东营凹陷
渤海湾盆地
烷基酚
沉积环境
二次运移

低分子重量的烷基酚类是石油和地层水中的常见组分, 但其来源和控制因素仍不很清楚. 烷基酚类在石油中的出现最初可能受控于源岩中先驱物在成岩、后生和石油生成过程中发生的烷基化和异构化作用. 排出源岩后, 烷基酚浓度和同系物的相对含量主要受控于相分异、生物降解和水洗作用^[1~5].

由于其极性和易溶解于地层水的特性, 烷基酚类化合物可用于指示地下油-水的相互作用和原油组分的运移效应^[3]. Macleod等^[1]应用北海地层水的烷基酚分析评价一个含油气系统中水和油的相对体积. Larter等^[2]提出烷基酚可以作为地质示踪剂, 来自相同源岩的石油中的总烷基酚浓度随运移距离增加而

降低. Galimberti等^[6]提出将邻甲酚/苯酚比值作为分子运移指数(MMI), 这个比值随运移距离增加而增加. 最近, Yang等^[7]建立了数学模型, 描述在运移过程和油藏中原油地质示踪剂的定量变化.

基于来源于不同源岩类型的原油具有相似的 C_0 ~ C_3 烷基酚分布, Taylor等^[8]和Ioppolo等^[9]认为源岩有机质类型不是控制烷基酚分布的重要因素. 然而, Lucach等^[5]发现, 虽然都是海相原油, 但阿曼原油的烷基酚分布形式与北海原油不同. Taylor等^[8]和李素梅等^[10]发现, 与海相原油相比, 湖相来源的原油具有较低的烷基酚浓度, 但并无文献系统报道有机相对烷基酚浓度和同系物分布的控制. 在最近的研究中,

我们分析了中国东部两个陆相盆地的 60 个原油样品, 在每个盆地中, 源岩有机相变化不大, 成熟度相似。开鲁盆地的原油来源于白垩系源岩体系, 而渤海湾盆地的原油来源于古近系源岩体系, 盆地之间的差异可用于研究源岩相的控制作用, 盆地内部不同单元间的差异则与沉积环境或水体盐度有关, 而单一油气聚集单元内的差异与油气运移距离关系密切。

1 实验方法

将约 40 mg 原油溶解在冷的正己烷中沉淀沥青质。在可溶组分转移到 C_{18} 固相抽提(SPE)柱前, 加入角鲨烷、1,1-联苯、 d_8 -吡啶和 d_3 2,4-二甲苯酚分别作为饱和烃、芳香烃、烷基吡啶和烷基酚的定量内标。用正己烷冲洗固相抽提柱获取烃类馏分, 用二氯甲烷冲洗获取包括烷基吡啶和烷基酚的非烃馏分。烃类馏分再用硝酸银硅胶固相抽提柱进行分离, 分别用正己烷和二氯甲烷冲洗获取饱和烃和芳香烃^[11]。非烃馏分中的烷基吡啶可直接进入色谱质谱分析, 但烷基酚需用双三甲基硅烷基三氟乙酰胺(BSTFA)和 1%的三甲基氯硅烷 (TMCS)衍生后才能进行色谱质谱分析。

通过用装载了分离注射器(280℃) HP 5890 II GC 系统与 HP 5972 MSD 分析烷基酚衍生物来分析烷基酚(电压 70 eV, 灯丝电流 220 μ A, 离子源温度 160℃, 倍增电压 2000 V, 界面温度 300℃)。用 HP-5 硅胶毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm i.d. $\times$ 0.25 μ m 内壁厚) 进行分离。升温程序: 40℃(恒温 2 min), 以 10℃/min 升到 175℃, 再以 6℃/min 升到 225℃, 然后以 4℃/min 升到 300℃, 在 300℃恒温 20 min。用氦气作载气, 通过与标准化合物保留时间的对比识别样品中的化合物, 分别从 $m/z = 166, 180, 194$ 和 208 的质量色谱图中定量酚、 C_1 -酚、 C_2 -酚和 C_3 -酚类化合物。假定响应因子相同, 烷基酚定量没有进行响应因子校正。

2 结果和讨论

2.1 原油来源及成熟度特征

图 1 为样品位置图, 烃类馏分的分子组成分析表明, 除东营凹陷浅层个别原油遭受轻-中等程度的生物降解作用外, 两个盆地中大多数原油样品没有发生明显的次生变化。源岩沉积环境可以通过生物标

志物来确定, 盐湖环境具强还原条件, 且常伴随着高盐度, 而氧化环境通常出现在淡水中^[12,13]。高盐度沉积环境中水体通常是分层的, 伽马蜡烷含量是水体盐度和水体分层的良好指标, 它在高盐湖泊沉积及其形成的石油中富集, 高盐度水体具较高的伽马蜡烷指数(伽马蜡烷/ $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷)。姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)的相对含量与沉积环境关系也非常密切, 姥鲛烷和植烷均来自叶绿素的植醇侧链, 在氧化条件下主要形成姥鲛烷, 强还原条件则富集植烷^[14]。在 Pr/Ph 比值和伽马蜡烷指数交汇图中, 研究的样品落在不同的区域(图 2)。尽管在陆家堡凹陷原油中没有观察到明显的有机相变化, 水体盐度和氧化还原条件却有明显的变化。陆东凹陷交力格油田具有中等偏高的伽马蜡烷指数(0.52~0.65)和较低的 Pr/Ph 比值(0.42~0.50); 陆西凹陷包 1 块伽马蜡烷指数为 0.58~0.68, Pr/Ph 比值为 0.55~0.57, 指示源岩沉积环境为咸水还原环境。包 14 块原油较低的伽马蜡烷指数(0.32~0.49)指示水体盐度较低, 低 Pr/Ph 比值(0.48~0.55)指示还原沉积环境。在东营凹陷有两套源岩体系, E_{s4} (沙河街组四段)沉积在裂谷发育初期的局限强还原高盐度环境中, E_{s3} (沙河街组三段)沉积在广阔的深湖相环境中, 淡水湖相源岩发育。博兴洼陷的原油具有较低的伽马蜡烷指数(0.02~0.20)和中-高的 Pr/Ph 比值(多大于 0.8), 指示源岩沉积环境为淡水还原-弱氧化环境, 主要来源于沙三段源岩。牛庄洼陷原油具有较低的 Pr/Ph 比值(0.14~0.51), 伽马蜡烷指数变化较大, 范围为 0.08~1.07, 这些原油可能是沙三段和沙四段贡献不同程度的混合^[15]。牛庄油田原油主要来自沙三段源岩的贡献, 八面河油田沙四段的贡献要大一些, 而王家岗油田两种来源的原油都有(图 2)。所有油田原油样品的等效镜质体反射率 R_c 值均在 0.65%~0.85% 之间($R_c = 0.6 \times MPI_1 + 0.4$ ^[16]), 表明原油成熟度差异不大, 成熟度可能不是影响烷基酚分布的主要因素。

2.2 烷基酚分布特征

在两个盆地原油中观察到的烷基酚有完整的 C_0 ~ C_3 烷基酚分布, 由于运移距离较短, 烃类化合物分析表明每个盆地内原油具有相似的源岩有机相组成和成熟度水平, 烷基酚分布的变化可能反映盆地间沉积有机质组成上的差异(表 1)。

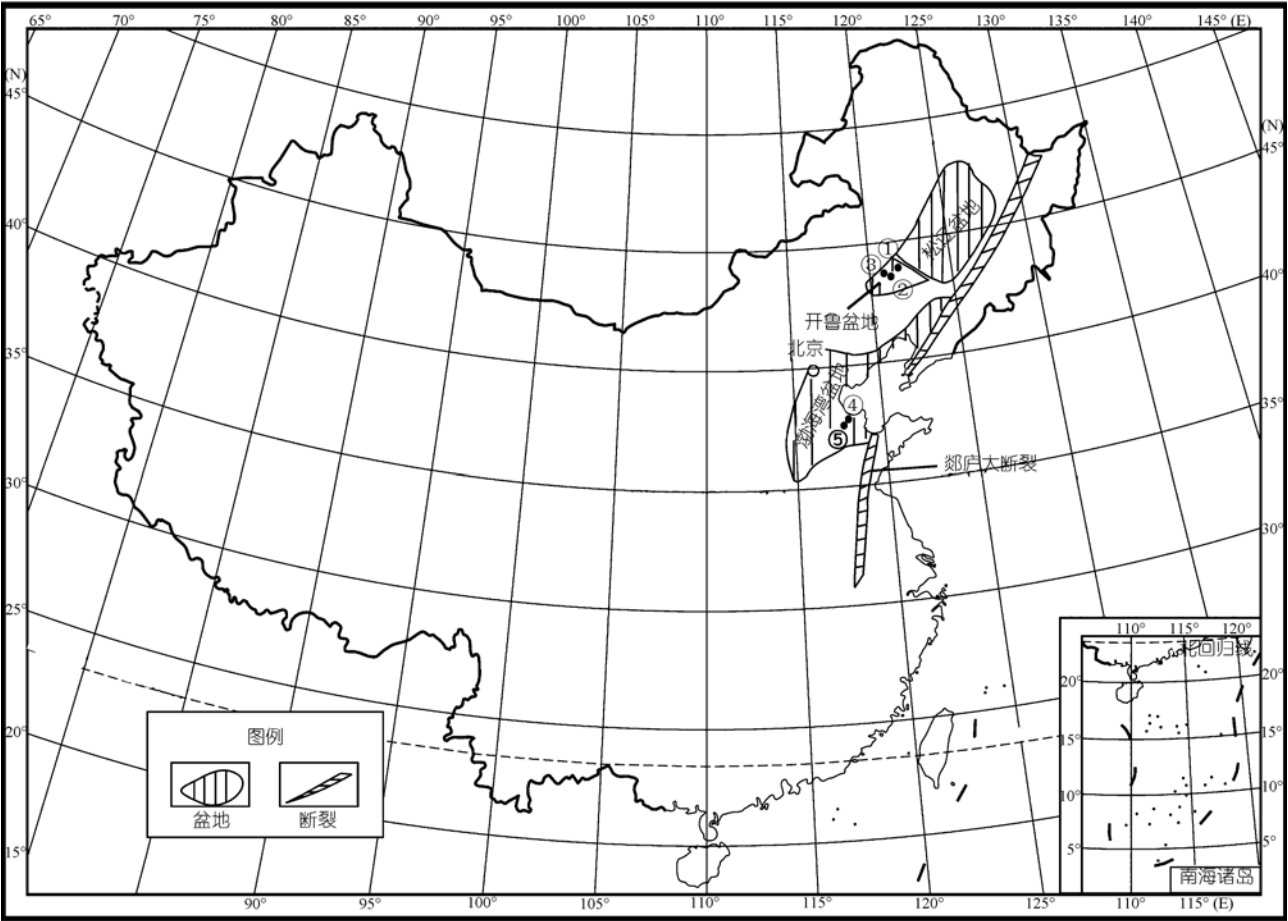


图 1 研究区位置图

① 开鲁盆地陆东凹陷交力格油田; ②和③分别为陆西凹陷包 1 块和包 14 块; ④和⑤分别为渤海湾盆地东营凹陷牛庄洼陷和博兴洼陷

表 1 不同油田原油中烷基酚同系物相对分布

盆地	凹陷(洼陷)	油田名称	源岩时代	烷基酚相对分布			
				酚/%	甲酚/%	C ₂ -酚/%	C ₃ -酚/%
开鲁盆地	陆家堡凹陷	陆东交力格	K ₁	4.86~41.39	4.60~16.03	17.59~35.25	26.85~63.44
		陆西包 1 块	K ₁	3.20~13.13	2.23~6.43	12.96~15.82	42.04~66.71
		陆西包 14 块	K ₁	12.94~45.07	2.02~13.79	7.64~15.46	27.7~68.16
渤海湾盆地	东营凹陷	大芦湖油田	E	5.11~18.92	25.07~38.31 樊 70~222 井为 7.25	36.42~59.33	10.74~24.08
		正理庄油田	E	7.13~25.94	4.63~26.07	3.49~23.95	17.53~48.95
		金家油田	E	9.07~29.76	5.26~17.19	30.23~43.64	20.08~36.3
	东营凹陷牛庄洼陷	牛庄油田	E	3.50~14.49	18.57~24.46	43.76~49.14	23.17~29.18
		王家岗油田	E	6.27~89.86	0.68~23.59	7.84~48.09	1.62~38.29
		八面河油田	E	10.11~43.91	3.76~16.50	30.59~40.53	20.40~40.37

2.2.1 陆家堡凹陷

图 3(a)显示了陆东凹陷交力格油田(代表井交 74-46 井)、陆西凹陷包 1 块(代表井包 25-27 井)和包 14 块(代表井包 7-5 井)的烷基酚分布. 交力格油田

烷基酚浓度为 38.06~101.06 μg/g原油, 陆西凹陷包 1 块为 16.01~36.50 μg/g, 包 14 块为 6.68~32.69 μg/g, 烷基酚浓度差别较大. 但三个油田烷基酚的相对分布变化不大, 烷基酚分布一般有三个峰: 酚、C₂-酚和

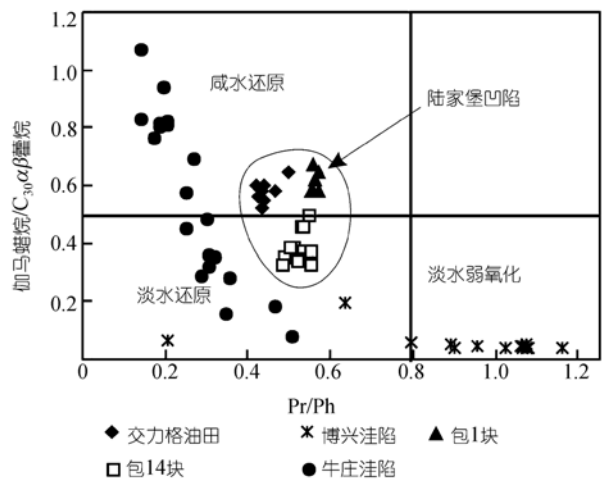


图 2 Pr/Ph与伽玛蜡烷/C₃₀αβ蜡烷交汇图

C₃-酚. 其中C₃-酚含量最高, 占 26.85%~68.16%, 以 2,4,6-和 2,3,5-三甲基酚为主, 也含有一定量的 4-异丙基酚, 但不含 2-丙基酚、2-异丙基酚和 3-异丙基酚. 其次是酚, 占 3.20%~45.07%. 然后是C₂-酚, 除在交力格油田含量较高外, 占 17.59%~35.25%, 其他两个油田含量都比较低, 为 6.85%~28.03%; C₂-酚中 2,4-二甲基酚占控制地位. 甲酚含量很低, 一般在 10%以下.

2.2.2 东营凹陷

图 3(b)显示了东营凹陷博兴洼陷大芦湖油田(代表井樊 15-27 井)、正理庄油田(代表井正 12-91 井)、牛庄洼陷牛庄油田(代表井牛 37-1 井)和王家岗油田

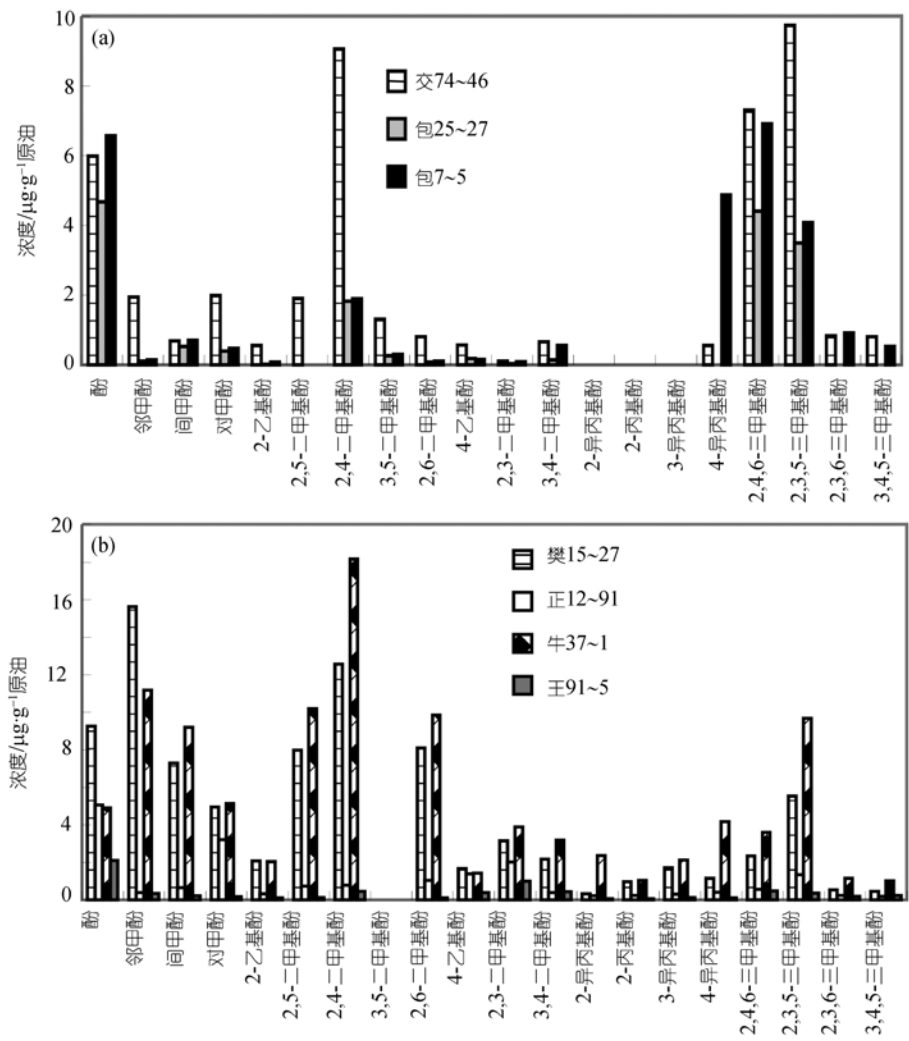


图 3 酚类化合物分布特征

(a) 陆家堡凹陷; (b) 东营凹陷

(代表井王 91-5 井)的烷基酚分布. 博兴洼陷三个油田的原油都来自沙三段源岩, 在最靠近生油洼陷的大芦湖油田, 酚、甲酚、 C_2 -酚和 C_3 -酚的相对含量分别为 5.11%~18.92%, 25.07%~38.31%, 36.42%~59.33% 和 10.74%~24.08%. 牛庄洼陷烷基酚分布差异较大, 靠近生油洼陷的牛庄油田显示了相似的烷基酚分布, 酚、甲酚、 C_2 -酚和 C_3 -酚的相对含量分别为 3.5%~14.49%, 18.57%~24.46%, 43.76%~49.14% 和 23.17%~29.18%. 而王家岗油田除了王 3-12 井和王 21-斜 2 井以酚为主外(酚含量>75%), 其余样品酚、甲酚、 C_2 -酚和 C_3 -酚的相对含量分别为 6.27%~29.62%, 0.68%~16.5%, 15.51%~48.09%和 20.4%~38.29%.

在东营凹陷, 酚类化合物分布特征是酚、甲酚和 C_2 酚含量较高. 甲酚的三个同系物一般按邻、间、对取代顺序依次降低; C_2 -酚以 2,4-, 2,5- 和 2,6-二甲基酚等半屏蔽和屏蔽异构体为主, 乙基酚(2-乙基酚和 4-乙基酚)和暴露异构体(3,5-和 3,4-二甲基酚)含量较少, C_3 -酚以 2,3,5- 和 2,4,6-三甲基酚和 4-异丙基酚略占优势, 这在两种沉积环境中是相同的.

2.2.3 烷基酚同系物分布的差异

Taylor等^[8]注意到, 不管源岩有机相如何, 未降解油的烷基酚异构体分布大体相同. 来自不同沉积环境的大多数原油具有相似的 C_0 ~ C_3 烷基酚异构体分布, 因此他们认为与成岩和热成熟演化过程中的烷基酚烷基化、异构化及初次和二次运移过程中在油、水和固体相中的酚分离相比, 源岩有机质类型不是控制烷基酚分布的重要因素. 然而, 其他的研究表明有机相对烷基酚浓度和分布具有控制作用^[5,6].

在我们的研究中发现, 尽管同为断陷盆地, 开鲁盆地陆家堡凹陷和渤海湾盆地东营凹陷, 原油的烷基酚同系物分布差别可能与有机相有关: 陆家堡凹陷原油的酚类化合物分布一般以酚和 C_3 -酚为主; 而东营凹陷原油的酚类化合物分布一般以酚、甲酚和 C_2 -酚为主. 陆家堡凹陷原油明显比东营凹陷原油具有较高的 C_3 -酚含量, 而甲酚 C_2 -酚含量较低, 使得在酚类化合物分布三角图中, 这两个地区产生的原油可以明显区别开来(图 4). 同时, 陆家堡凹陷原油的 C_2 -酚中除 2,4-二甲基酚占控制地位, C_3 -酚中除 2,4,6-三甲基酚、2,3,5-三甲基酚和 4-异丙基酚外, 其他化

合物含量都很低. 而在东营凹陷原油中, 除了占优势的酚类化合物外, 其他酚类化合物虽然含量低, 但仍然有一定的丰度, 这种差异可能是由继承的有机相差异引起的.

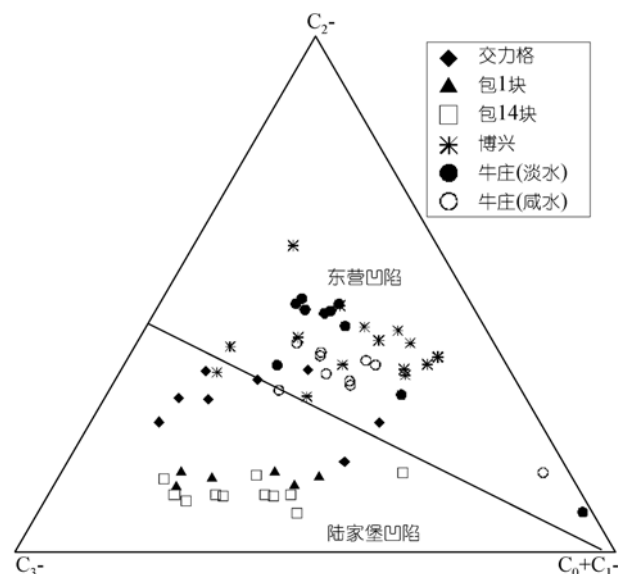


图 4 不同油田烷基酚分布三角图

由于陆家堡凹陷和东营凹陷原油样品分析在两次实验中完成, 对烷基酚浓度的比较可能意义不大. 而且, 烷基酚浓度对运移分馏作用比较敏感, 使得不同盆地间浓度的直接对比比较困难. 然而, 即使阿曼石油的运移距离长达 250 km, 也没有证据显示与运移距离有关的单个烷基酚异构体和同系物组相对含量的系统变化^[5]. 因此, 两个湖相盆地中观察到的这种差异可能与有机相的变化有关.

2.3 沉积环境对原油中 C_3 -烷基酚分布的影响

酚类化合物是生物有机体和沉积有机质(包括石油)中的常见组分. 前面有机相对烷基酚同系物分布的讨论是可以理解的. 进一步研究表明, 烷基酚异构体分布, 特别是 C_3 -酚异构体分布也与沉积环境或水体盐度有关. 以东营凹陷为例, 从 Es_4 到 Es_3 , 水体盐度变化较大. 不同沉积条件下形成的原油具有不同的 C_3 -酚分布型式: 淡水条件形成的原油相对富含丙基或异丙基酚, 而强还原咸水条件形成的原油中三甲基酚含量丰富. 图 5 显示了 C_3 -酚异构体比值与沉积环境指标的相关性. 明显的差异表明原油中 C_3 -酚异构体分布可能反映了沉积环境或水体盐度的影响.

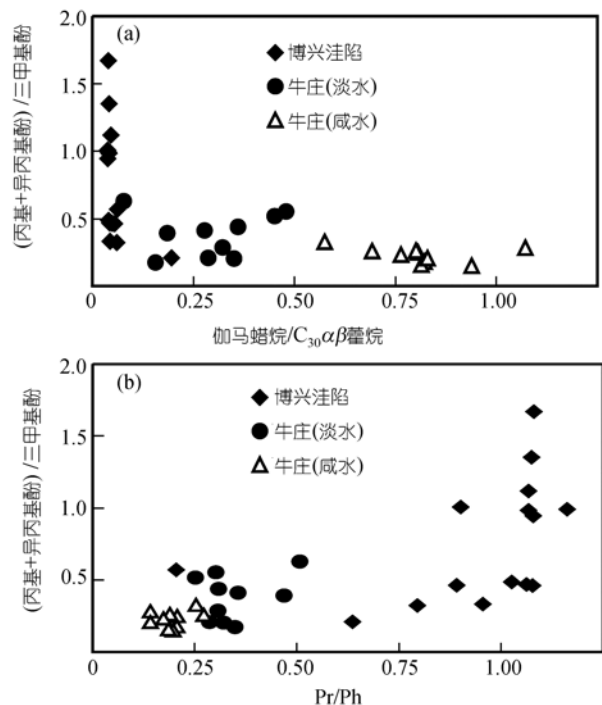


图5 环境对C₃-酚类化合物分布的影响
(a) 盐度; (b) 氧化还原条件

2.4 烷基酚在二次运移研究中的应用

烷基酚浓度或不同异构体相对含量(比值)随运移距离的变化受化合物本身化学性质以及运移系统固有特征的共同控制, 油藏石油中烷基酚的浓度是前面讨论的各种地质和地球化学过程的最终结果. 因此, 烷基酚的相对含量或绝对浓度与运移距离之间难以建立统一的对应关系. 如何用于研究油气运移需要进行具体分析, 以博兴洼陷为例, 烃类和芳香类化合物分析表明, 洼陷中所有原油样品均来自古近系沙三段烃源岩, 原油具有相似的成熟度. 地质证据和含氮化合物分析表明, 原油的运移方向是自洼陷中心指向洼陷边缘. 博兴洼陷原油烷基酚浓度的变化是由二次运移引起的.

在博兴洼陷, 随二次运移距离增加, 原油烷基酚浓度明显降低, 在不到 10 km 的运移距离内烷基酚浓度已发生明显变化, 但烷基酚含量并非随运移距离均匀降低, 其变化幅度的差异可能与运移通道的不同有关. 相距不远、埋深相当的两个样品间烷基酚含量大大降低, 可能意味着油气主要沿砂体运移, 如从樊 21-720 井到樊 18-720 井埋深相当, 烷基酚含量由

132 $\mu\text{g/g}$ 降到 78 $\mu\text{g/g}$; 不同埋深的一些样品烷基酚含量没有发生明显变化, 则可能反映油气沿断层运移, 如樊 18-720 井和高 23-4 井相差 1500 m, 但烷基酚降低幅度较小, 可能印证了这种运移方式. 浅层原油中烷基酚含量的进一步降低是运移和生物降解共同作用的结果(图 6).

与烷基酚浓度变化不同, 烷基酚异构体或同系物的比值随运移距离的增加没有发生系统变化, 应用文献中报道的烷基酚同系物水溶性、分配系数、烷基酚同系物相对丰度和羟基空间位阻效应(具邻位取代的烷基酚其羟基受到屏蔽)等一系列比值, 没有发现它们与运移距离间的对应关系, 可能是因为影响因素过于复杂, 也许是烷基酚异构体比值在油气运移示踪中没有烷基咔唑那样敏感.

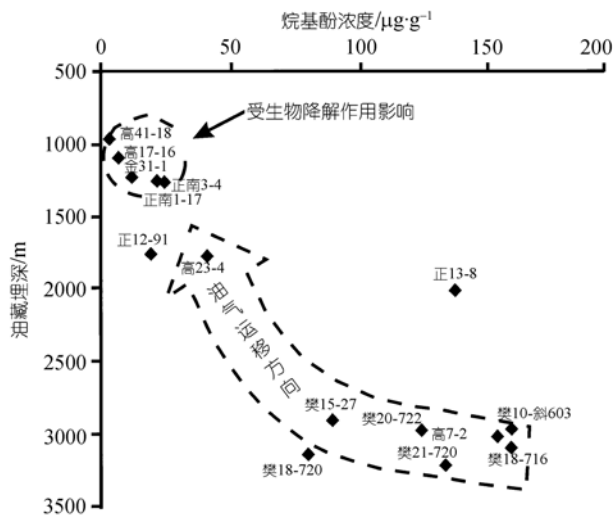


图6 酚类化合物浓度变化指示的博兴洼陷油气运移方向

3 结论与认识

影响原油中烷基酚形成和分布的因素很多, 包括有机相、沉积环境、运移距离和运移系统的性质等. 研究样品的烷基酚同系物分布的明显差异可能是由源岩有机相变化引起的: 下白垩统陆家堡凹陷原油的酚类化合物分布一般以酚、C₂-酚和C₃-酚为主; 而东营凹陷原油的酚类化合物分布一般以酚、甲酚和C₂-酚为主.

烷基酚异构体分布, 特别是C₃烷基酚异构体也受沉积环境或水体盐度影响: 偏氧化的淡水环境容易形成丙基酚或异丙基酚, 而强还原的咸水环境更

容易形成三甲基酚。

同一油气系统中, 观察到的烷基酚浓度变化主要受二次运移过程控制, 烷基酚浓度沿运移方向降低。烷基酚浓度变化型式与地质因素相结合, 可以区

分不同的输导体系: 当原油沿砂体运移时, 烷基酚浓度降低明显, 但沿断层垂向运移时, 烷基酚浓度变化不大。然而, 没有证据显示明显的烷基酚异构体或同系物组随运移距离的系统变化。

参考文献

- 1 Macleod G, Taylor P N, Larter S R, et al. Dissolved organic species in formation waters: insights into rock oil-water ratios in petroleum systems. In: Parnell J, et al, eds. *Geofluids 93*. Geol Soc Spec Pub, 1993. 18—20
- 2 Larter S R, Taylor P N, Chen M, et al. Secondary migration—visualizing the invisible—What can geochemistry potentially do? In: Glennie K, Hurst A, eds. *N W Europe's Hydrocarbon Industry*. London: Geol Soc, 1996. 137—143
- 3 Bennett B, Larter S R. Partition behaviour of alkylphenols in crude oil/brine systems under subsurface conditions. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(20): 4393—4402[DOI]
- 4 Taylor P N, Bennett B, Jones M. The effect of biodegradation and water washing on the occurrence of alkylphenols in crude oils. *Org Geochem*, 2001, 32: 341—358[DOI]
- 5 Lucach S O, Bowler B F J, Frewin N, et al. Variation in alkylphenol distributions in a homogenous oil suite from the Dhahaban petroleum system of Oman. *Org Geochem*, 2002, 33: 581—594[DOI]
- 6 Galimberti R, Ghiselli C, Chiaramonte M A. Acidic polar compounds in petroleum: a new analytical methodology and applications as molecular migration indices. *Org Geochem*, 2000, 31: 1375—1386[DOI]
- 7 Yang Y L, Aplin A C, Larter S R. Mathematical models of the distribution of geotracers during oil migration and accumulation. *Petrol Geosci*, 2005, 11(1): 67—78
- 8 Taylor P, Larter S R, Jones M, et al. The effect of oil-water-rock partitioning on the occurrence of alkylphenols in petroleum systems. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(9): 1899—1910[DOI]
- 9 Ioppolo A M, Alexander R, Kagi R I. Geosynthesis of organic compounds: I. Alkylphenols. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 3017—3027[DOI]
- 10 李素梅, 王铁冠, 郭绍辉, 等. 原油中含氧化合物——烷基酚类. *石油学报*, 2000, 21(1): 44—48
- 11 Bennett B, Larter S R. Quantitative separation of aliphatic and aromatic hydrocarbons using silver ion-silica solid-phase extraction. *Anal Chem*, 2000, 72: 1039—1044[DOI]
- 12 Damsté J S, Kenig F, Koopmans M P, et al. Evidence of gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1895—1900[DOI]
- 13 Peters K E, Cunningham A E, Walters C C, et al. Petroleum systems in the Jiangling-Dangyang area, Jiangnan Basin, China. *Org Geochem*, 1996, 24: 1035—1060[DOI]
- 14 Didyk B M, Simoneit B R T, Brassell S C, et al. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 1978, 272: 216—222[DOI]
- 15 郑亚斌, 黄海平, 周树青, 等. 牛庄-八面河地区原油混源问题探讨及混合比计算. *沉积学报*, 2007, 25(5): 795—799
- 16 Radke M, Welte D H. The methylphenanthrene index (MPI), A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: Bjoroy M, et al, eds. *Advances in Organic Geochemistry 1981*. New York: John Wiley & Sons, 1983. 504—512