

天然气地球化学

含氮化合物在天然气运移中的示踪作用 ——以平落坝—邛西构造带须二段气藏为例

张莉¹, 胡国艺¹, 谢增业¹, 柳广弟², 王小波³, 向杰⁴

(1. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院, 河北廊坊 065007; 2. 中国石油大学(北京)石油天然气成藏机理教育部重点实验室, 北京 100249; 3. 中国矿业大学(北京)资源与环境学院, 北京 100081; 4. 中油测井技术服务有限公司, 北京 100068)

摘要: 探讨了川西南部平落坝—邛西地区储层沥青中吡咯类化合物的分布特征和该区须二段储层中天然气的运移方向, 指出: 平落坝—邛西构造带储层沥青含氮化合物中吡咯类化合物的丰度、异构体参数的绝对大小与相对变化说明该构造平面上运移效应主要是对平落坝地区的吡咯类分布具有控制作用, 总体表现出自西向东运移的趋势, 而在整个平落坝—邛西构造带, 这种控制并不明显; 该构造须二段气藏具有原地或近源性, 其天然气以大范围内的垂向运移为主。

关键词: 含氮化合物; 二次运移; 储层沥青; 平落坝—邛西构造带

中图分类号: TE122.1⁺13

文献标识码: A

文章编号: 1672-1926(2008)02-0250-05

川西前陆盆地是扬子陆块和北方陆块在中晚三叠世由板块俯冲碰撞、发生盆山转换而形成的^[1]。川西前陆盆地烃源岩为上三叠统煤系地层, 干酪根类型为 III 型, 以生成干酪根热解气为主, 同时伴生少量凝析油, 目前, 天然气运移方向的研究仅局限于地质分析^[2-4], 鲜有可靠的地球化学指标对天然气的运移提供具体的证据。在油气运移的过程中, 重烃易于发生分馏效应, 利用重烃中的吡咯类化合物作为油运移的地球化学指标, 在多年的应用中已被证实为有用^[5-11]。由于研究区上三叠统的天然气和凝析油具有统一的来源, 因此本次研究旨在通过分析天然气伴生的凝析油在运移过程中演化而成的储层沥青中吡咯类的特性来探讨川西前陆盆地南部地区天然气运移的方向, 以期为古气藏的形成机理研究和成藏模式的建立提供资料和依据。

1 样品

本次研究采集了川西前陆盆地南部平落坝—邛西地区的上三叠统须二段砂岩岩石样品 6 块, 其中在平落坝的 4 口井中采集 5 块, 在邛西的 1 口井中

采集 1 块(图 1)。其研究的目的是试图通过对微区天然气的运移研究来探讨其在盆地内部天然气运移研究中适用性, 采集的样品全为与天然气伴生的凝析油在运移过程中演化而成的储层沥青。

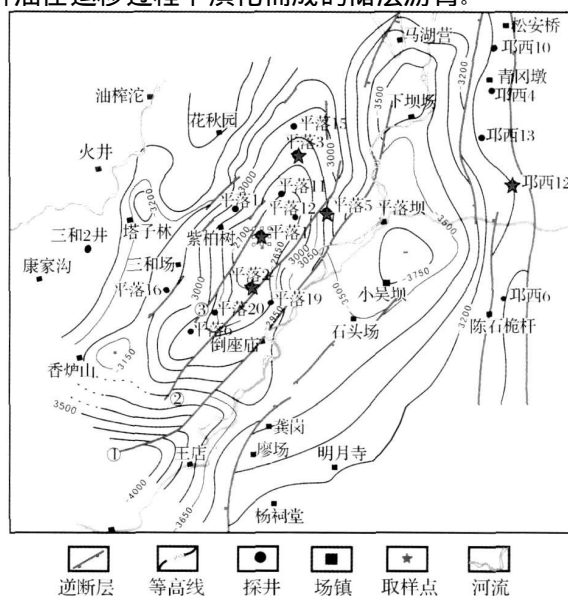


图 1 平落坝—邛西地区采样分布

2 实验流程与检测条件

2.1 实验流程

- (1)砂岩储层中沥青的抽提:被粉碎的储层砂岩样用氯仿抽提 48 h,晾干后得到沥青抽提物。
- (2)抽提物中吡咯型含氮化合物的分离:分离流程和条件见图 2,中性层析氧化铝(100~200 目)和硅酸在使用前均在 110℃温度下活化。
- (3)卟啉类含氮化合物的色谱—质谱分析:使用 Finnigan SSQ 710 型仪器把分离结果进行 GC-MS 分析。

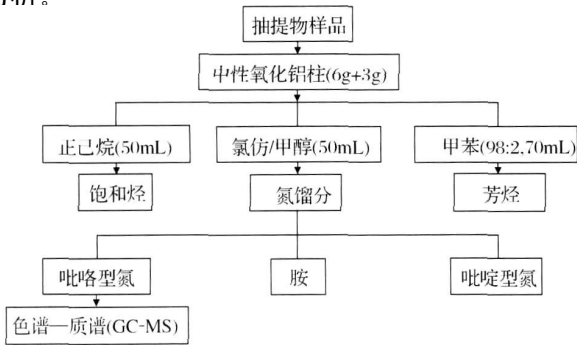


图2 含氮化合物分离流程

2.2 检测条件

GC-MS 分析条件: 30 mm×0.25 mm×0.25 μm SE54 弹性石英毛细管柱;初温 40℃,恒温 20 min,以 10℃/min 升温至 200℃,再以 4℃/min

升温到 310℃,恒温 27 min;载气用 He,电子轰击法,MID 检测。

3 实验结果及数据处理

在所分析的 6 块样品中,均发现有相当丰富的卟啉类含氮化合物,不同样品中的含量相差较大,总含量分布在 13.8~112.05 μg/g 之间。总体上看,卟啉类总含量在邛西地区的样品中较高,而在平落坝地区的则相对较低。吡咯类化合物的丰度与其成因类型有关,最终可能取决于原始生源母质的类型、丰度、成熟度、油气运移和生物降解等地球化学作用。同一类型原油中吡咯类含氮化合物大幅度的变化与油气运移、聚集成藏过程有关。有机氮等非烃化合物一般具有很强的极性,极易与油、水、岩发生作用,其在导致油气运移过程中含量大大降低。所有的分析样品中均检测到烷基卟啉(图 3a),且从卟啉、甲基卟啉、二甲基卟啉到三甲基卟啉成系列完整分布;此外,所有样品均检测到苯并卟啉(图 3b)。在烷基卟啉系列中,检测到 21 个化合物(图 3a);在苯并卟啉系列中,检测到 3 个化合物(图 3b)。

经过整理和计算,所分析的样品的卟啉类化合物总量、卟啉含量、甲基卟啉含量、二甲基卟啉(含 1-乙基卟啉)含量、三甲基卟啉(A)、三甲基卟啉(B)和三甲基卟啉(C)的含量以及苯并卟啉[a]、苯并卟啉[b]和苯并卟啉[c]的含量等计算结果见表 1。

表1 平落坝—邛西构造带储层沥青卟啉类含氮化合物含量

样品号	井号	井段 (m)	卟啉类化 合物丰度 (μg/g)	烷基卟啉含量(μg/g)						苯并卟啉含量(μg/g)		
				卟啉	C ₁ - 卟啉	C ₂ - 卟啉	三甲基 卟啉(A)	三甲基 卟啉(B)	三甲基 卟啉(C)	苯并卟 啉[a]	苯并卟 啉[b]	苯并卟 啉[c]
1	平落 1	3 542.0	13.87	3.89	4.26	3.33	0.19	0.16	0.04	0.40	0.00	0.37
2	平落 1	3 554.5	85.38	27.08	27.34	12.92	0.35	0.56	0.24	7.67	0.37	6.62
3	平落 2	3 564.2	57.00	16.70	16.67	8.61	0.19	0.36	0.07	5.19	0.15	4.57
4	平落 3	3 579.8	76.00	29.00	15.09	10.77	0.59	0.62	0.23	3.30	0.01	3.28
5	平落 5	3 797.2	47.00	13.51	9.59	7.65	0.33	0.31	0.07	1.98	0.00	2.63
6	邛西 12	3 724.0	112.05	52.66	16.90	13.55	1.03	1.18	0.21	8.37	0.37	6.10

4 川西前陆盆地南部地区天然气二次运移方向的探讨

4.1 卟啉类地质色层分馏效应

含有氮原子杂环的卟啉类分子具有较强的极性,通过氮原子上键合的氢原子与地层中的有机质或粘土矿物上的负电性原子(如氧原子)构成氢键,使得部分卟啉类分子滞留于输导层或储层中,从而在油气运移过程中出现卟啉类的地质色层分馏效

应^[1011]。对于同一地区、成因类型相似且成熟度相近的原油来说,运移效应为控制吡咯类化合物相对分布的主要因素。吡咯类化合物显著的运移分馏效应可表现于以下几个方面:

(1)随运移距离的增加,原油中含氮化合物的绝对丰度(μg/g)逐渐降低。

(2)根据卟啉类分子中氮原子周缘烷基取代位差异,区分出屏蔽型异构体(如 1,8-二甲基卟啉)、半屏蔽型异构体(如 1-甲基卟啉、1,3-二甲基卟啉

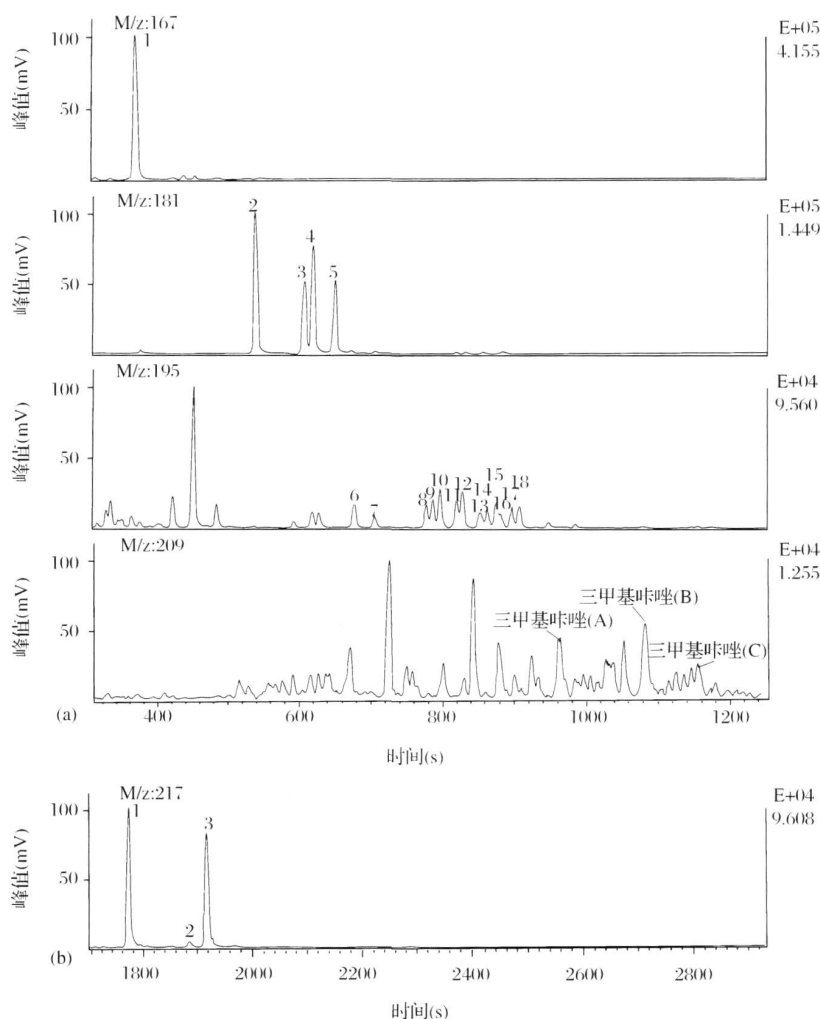


图3 平落2井须二段沥青砂的烷基吡啶(a)和苯并吡啶(b)质量色谱

等)和暴露型异构体(如3-甲基吡啶、2,7-二甲基吡啶等)。随着运移距离的增加,屏蔽型异构体相对富集,暴露型异构体相对减少。

(3)烷基吡啶相对于烷基苯并吡啶富集。

(4)苯并吡啶中,苯环与吡啶并合的碳位差异;造成不同的苯并吡啶结构异构体,一般常见有呈接近线状的苯并[a]吡啶和呈半球状的苯并[c]吡啶2类异构体。苯并[a]吡啶线性分子比苯并[c]吡啶半球状分子运移速度快,随油气运移距离的增加,线性分子异构体相对富集。

4.2 运移参数选择

尽管从理论上讲同一族群的原油随着运移距离的增大,氮官能团遮蔽型、半遮蔽型异构体含量相对增加,而暴露型异构体的含量相对降低,空间(体积)位阻小的化合物含量相对增高,空间位阻大的化合物含量相对降低。但实际上原油中含氮化合物的组成特征不仅仅取决于油气运移作用,可能还与其它

多种地球化学因素有关。并非目前文献中提及的含氮化合物参数与运移距离之间均存在良好的线性函数关系,甚至其变化趋势也可能是不确定的。同样的参数在不同地区、或同一地区不同层位变化特征也可能是明显不同的。因此,吡咯类含氮化合物在油气运移中的应用必须结合具体的地质条件做出合理的判断。此外,吡咯类化合物中有些参数明显受屏蔽效应的影响,而有些参数明显受空间位阻的影响,而更多的是同时受二者的共同作用,并且这2种作用可能导致相同的结果,也可能导致不同的结果,如有些带烷基侧链(或苯环)的化合物一方面可能对分子中的极性氮原子起屏蔽作用,同时又增大了体积,空间阻碍也明显增大,最终变化特征取决于化合物结构、含量,运移距离,运载层中岩石的矿物成分、结构,原油经历的地球化学变化等多种因素。

我国陆相原油中吡咯类含氮化合物丰度、1,8-甲基吡啶/2,7-二甲基吡啶参数是良好的油气运移

参数^{[2-9]①②}。此外,比较有效的参数主要还有苯并[a] 卟啉+ 苯并[b] 卟啉+ 苯并[c] 卟啉、苯并[a] 卟啉/ 苯并[c] 卟啉或苯并[a] 卟啉/(苯并[a] 卟啉+ 苯并[c] 卟啉)、半遮蔽/遮蔽型、A/C(或A/B)、3-MC/4-MC、MC/DMC、DMC/TMC等。随油气运移距离增大DMC/TMC、MC/DMC、A/B增大,而原油中吡咯类含氮化合物含量、3-MC/4-MC、半遮蔽/遮蔽、[a]+[b]+[c]、[a]/[c]等参数值相对降低。不同地区运移参数的应用效果不同,在实际应用中必须结合具体地质情况,筛选出有效的参数。

本项研究中结合实际情况选择了部分反映含氮化合物含量及不同结构的含氮化合物分布特征的参数,如吡咯类化合物丰度 $W(\mu\text{g/g油})$ 、[a]+[b]+[c]、[a]/([a]+[c])、遮蔽、半遮蔽、暴露屏构体单体及集合参数:1,8-DMC/2,7-DMC、A/C、NEX-DMC/1,8-DMC、烷基卟啉/(烷基卟啉+ 苯并卟啉)等(表2),从表中可以看出平落1井须二段气藏2个不同深度的

储层沥青样品中含氮化合物参数差别较大,可反映油气运移的有关参数值变化范围也比较大,表明油气在纵向上向上运移的趋势明显;而在平面上来说,整个平落坝—邛西构造带须二段气藏储层沥青中含氮化合物参数比较集中,可反映油气运移的有关参数值变化范围也较小,吡咯类的地色层效应不清晰,表明研究区气藏天然气总体运移方向并不远,不仅如此其有的参数还相互矛盾。但总体上看,平落坝地区的吡咯类参数仍存在一定的变化规律,这种变化规律主要出现在在3 550 m埋深以下,平落坝地区的凝析油具有从平落1井、平落2井、平落3井区向平落5井区运移的趋势,其中平落1井是注入点,由此凝析油分别向平落2井、平落3井和平落5井区运移。此外,根据平落1井2个不同深度样品的分析数据,可以看出凝析油明显具有从深部向浅部运移的特征,表明油气运移作用至少对平落坝地区储层沥青中吡咯类化合物分布有控制作用。

表2 平落坝—邛西构造带储层中吡咯类含氮化合物基本地球化学参数

井号	井深 (m)	地球化学参数						
		W ($\mu\text{g/g}$)	1,8-DMC/ 2,7-DMC	[a]+[b]+[c]	[a]/ ([a]+[c])	A/C	NEX-DMC/ 1,8-DMC	烷基卟啉 /(烷基卟啉+ 苯并卟啉)
平落1	3 542.0	13.87	1.74	0.77	0.52	4.50	2.18	0.94
平落1	3 554.5	85.38	0.75	14.65	0.54	1.47	5.18	0.83
平落2	3 564.2	57.00	0.99	9.90	0.53	2.60	4.19	0.83
平落3	3 579.8	76.00	0.90	6.59	0.50	2.59	4.13	0.91
平落5	3 797.2	47.00	1.21	4.61	0.43	4.67	3.27	0.90
邛西12	3 724.0	112.05	1.68	14.85	0.57	4.95	2.47	0.87

注:W为含氮化合物绝对浓度, $\mu\text{g/g岩石}$;MC为甲基卟啉;DMC为二甲基卟啉;TMC为三甲基卟啉;A为三甲基卟啉(A);C为三甲基卟啉(C);NEX为氮官能团暴露的异构体之和。

4.3 天然气运移方向

平落坝—邛西构造位于川西生油拗陷内向东部隆起区过渡的斜坡带上,总体上运移距离不远。表现在可反映油气运移的有关参数值变化范围较小,如氮官能团屏蔽异构体与暴露异构体比值的参数1,8-DMC/2,7-DMC及A/C、NEX-DMC/1,8-DMC、烷基卟啉与烷基卟啉及苯并卟啉系列之和的比值的参数等(表2),指示凝析油间运移效应并不明显。不仅如此,平落坝构造和邛西构造的须二段储层沥青含氮化合物运移参数还显示出截然相反的分析结果,其实这恰恰证明了前人关于川西前陆盆

地天然气早期分散聚集,晚期富集成藏的成藏模式^{③④}:平落坝—邛西地区的有机质在三叠纪末期开始生成油气,主要被岩石吸附和溶于水中,储层中无游离油气存在;侏罗纪时期,烃源岩成熟,开始生成较多的油气,储层中有了一定的游离油气,但饱和度不高,此时由于储层物性变差,油气虽有往构造高处运移的趋势,但是速度缓慢;到白垩纪,烃源岩进入生烃高峰,但此时储层致密,油气侧向长距离运移越来越困难,最终导致油气不再从拗陷内部向边部运移,此时,油气的运移主要以近距离垂向运移为主,并且各气源岩的油气运移以向上为主,导致天然

① 张枝焕. 松辽盆地新站油田油藏地球化学描述. 博士论文, 2000.
② 张枝焕, 等. 松南长岭地区油气成藏地球化学研究. 研究报告, 2000.
③ 罗启后, 王世谦, 杨光, 等. 四川盆地中西部三叠系重点含气层西天然气富集条件研究.“八五”国家重点科技攻关项目成果报告. 1995.
④ 郝石生, 黄志龙, 高岗, 等. 典型大中型气田的成藏分析与评价报告.“九五”国家重点科技攻关项目“中国大中型气田勘探开发”成果报告. 2000.

气大面积分散分布在储层中, 形成分散状气储; 喜马拉雅运动使圈闭增大定型, 同时产生裂缝体系改善了储层的渗滤性能, 原来呈分散状的天然气便沿构造裂隙和超压流体突破的裂缝向上运移, 进入到储集体中成藏。储层中分散分布的天然气, 才得以运聚成藏。因此, 含氮化合物中吡咯类化合物参数之间的差异, 应该是由地质色层效应、疏导层地质特征和聚集成藏过程综合作用造成的。

5 结论

(1) 通过对天然气伴生的凝析油在储层滞留的残余沥青的咔唑类分子特性分析可以指示天然气运移方向。

(2) 平落坝—邛西构造须二段气藏具有原地或近源性。由于平落坝—邛西构造带位于川西生油拗陷内部, 且储层致密化进程与烃源岩演化同步, 因此油气的运移主要以近距离侧向、垂向运移为主, 并且各气源岩的油气运移以向上为主。

(3) 平落坝—邛西构造带凝析油含氮化合物中吡咯类化合物参数之间的差异, 是地质色层效应、疏导层地质特征和聚集成藏过程综合作用造成的。

参考文献:

- [1] 张光亚, 薛良清. 中国中西部前陆盆地油气分布与勘探方向[J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(1): 1-5.

- [2] 周江羽, 吴冲龙, 韩志军, 等. 川西拗陷天然气成藏条件及成藏模式[J]. 四川地质学报, 1998, 18(2): 116-120.
- [3] 王震亮, 陈荷立, 王飞燕, 等. 鄂尔多斯盆地中部上古生界天然气运移特征分析[J]. 石油勘探与开发, 1998, 25(6): 1-4.
- [4] 赵林, 夏新宇, 戴金星. 鄂尔多斯盆地上古生界天然气的运移与聚集[J]. 地质地球化学, 2000, 28(3): 48-53.
- [5] 刘洛夫, 毛东风. 石油运移研究的新方法[J]. 地球科学进展, 1996, 11(6): 607-610.
- [6] 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[J]. 沉积学报, 1997, 15(2): 184-187.
- [7] 刘朝霞, 夏斌. 塔里木盆地天然气中氮气成因与油气勘探风险分析[J]. 天然气地球科学, 2005, 16(2): 224-228.
- [8] 王铁冠, 李素梅, 张爱云, 等. 利用原油含氮化合物研究油气运移[J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2000, 24(4): 83-86.
- [9] 李素梅, 曾凡刚, 庞雄奇, 等. 金湖凹陷西斜坡油气运移分子地球化学研究[J]. 沉积学报, 2001, 19(3): 459-463.
- [10] 郑有恒, 黄海平, 文志刚, 等. 根据原油的含氮化合物判断东营凹陷大芦湖油田油气运移方向[J]. 天然气地球科学, 2004, 15(6): 650-651.
- [11] 庞雄奇, 李素梅, 黎茂稳, 等. 八面河油田油气运聚、成藏模式探讨[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2002, 27(6): 666-667.
- [12] Li M, Larer S R, Stoddart D, *et al.* Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration-Derivation of migration related geochemical parameters[C]// Cubitt J M, England W A. The Geo-chemistry of Reservoirs. Geological Society Special Publication 86, 1995, 103-123.
- [13] Dobson M, Schmitter J M, Garrigues P, *et al.* Distribution of carbazole derivatives in petroleum[J]. Organic Geochemistry, 1984, 7: 111-120.

Pyrrole Nitrogen Compound for Tracing the Natural Gas Migration:

A Case from the Second Section of Xujiahe Formation in Pingluoba-Qiongxia Area

ZHANG Li¹, HU Guo-yi¹, XIE Zeng-ye¹, LIU Guang-di², WANG Xiao-bo³, XIANG Jie⁴

(1. Langfang Branch of Research Institute of Petroleum Exploration & Development, PetroChina, Langfang 065007, China; 2. Key Laboratory for Hydrocarbon Accumulation Mechanism, Ministry of Education, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 3. College of Resources & Safety Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100081, China; 4. China National Logging Corporation, Beijing 100068, China)

Abstract: This article discusses the distribution characteristics of pyrrole nitrogen compound in reservoir bitumen and the migration direction of natural gas in the second section of the Xujiahe Formation in the Pingluoba-Qiongxia area, southwest Sichuan basin. The analyses of abundance of pyrrole nitrogen compound, absolute size and relative change of isomer parameter in nitrogen compounds of reservoir bitumen, etc. indicate that the horizontal migration effect mainly controls the distribution of the pyrrole nitrogen compound in the Pingluoba area, but it is not very significant in the whole Pingluoba-Qiongxia area. The geological analysis suggests that the Xu-2 reservoir is near source and has a large-scale vertical migration.

Key words: Pyrrole nitrogen compound; Secondary migration; Reservoir bitumen; Pingluoba-Qiongxia area.