

注水开发过程中原油的生物降解与水洗作用

常象春^{1,2}, 赵万春¹, 徐佑德³, 王涛⁴, 崔晶⁴

(1. 山东科技大学 山东省沉积成矿作用与沉积矿产重点实验室, 山东 青岛 266590; 2. 海洋国家实验室海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266071; 3. 中国石化 胜利油田 勘探开发研究院, 山东 东营 257001; 4. 中国石化 胜利油田 鲁明油田公司, 山东 东营 257001)

摘要:注水开发是提高原油采收率的常用方法。为了探索注水开发过程中原油遭受的次生蚀变作用和组分变化规律,对典型注水开发的济阳坳陷曲堤油田曲9油藏进行了动态跟踪和地球化学对比分析。研究表明,随着注水开发过程的推进,原油族组成中饱和烃相对含量呈升高趋势,而芳烃相对含量呈降低趋势,体现出典型的水洗作用效应。 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 比值呈现出先降低后升高,或先升高后降低的复杂变化,推测不仅受到水洗作用或生物降解的影响,还有类似地质色层效应的加入。 $\text{C}_{15}8\beta(\text{H})$ -补身烷/ $\text{C}_{16}8\beta(\text{H})$ -升补身烷逐渐升高,指向生物降解抑或水洗作用的蚀变,尚无法区分。三环萜烷/ $17\alpha(\text{H})$ -藿烷、 C_{27} 重排/ C_{27} 规则甾烷和甾烷/ $17\alpha(\text{H})$ -藿烷均呈现明显增高趋势, C_{31} 藿烷/ $22\text{R}/\text{C}_{30}$ 藿烷($\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}\text{H}$)则呈现幅度较小的降低趋势,均指示生物降解作用的结果。甲基菲指数(MPI_1)、二苯并噻吩/菲(DBT/P)、 C_{26} 三芳甾烷/ $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ 与 $\text{C}_{26}/\text{C}_{28}$ 三芳甾烷(20S)基本保持不变,表明水驱过程中三芳甾烷并不受影响,菲系列和二苯并噻吩系列未表现出显著的水溶性或抗生物降解能力差异。

关键词:注水开发;水洗作用;生物降解;次生变化;原油;油藏地球化学;曲堤油田,济阳坳陷

中图分类号:TE122.1

文献标识码:A

Biodegradation and water washing effects on oil during water flooding

Chang Xiangchun^{1,2}, Zhao Wanchun¹, Xu Youde³, Wang Tao⁴, Cui Jing⁴

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Depositional Mineralization and Sedimentary Minerals, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao, Shandong 266071, China; 3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying, Shandong 257001, China; 4. Luming Oilfield Branch of SINOPEC Shengli Oilfield Company, Dongying, Shandong 257001, China)

Abstract: Water flooding is one of the most commonly used methods for enhancing oil recovery. About 36 oil samples from 12 waterflooded wells in Quti-9 oil reservoir of Jiyang Depression were investigated for dynamic tracking and geochemical measurements, to characterize their quality alterations and component changing patterns during the water flooding production. The results show increasing saturates and decreasing aromatics in the samples through the progress of water flooding, the typical effect of water washing during water flooding. The $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ and $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ ratios change in two different ways: decrease first and increase later or increase first and decrease later, indicating an effect of a strata chromatography adsorption, along with the water washing effect or biodegradation. The increasing $\text{C}_{15}8\beta(\text{H})$ -drimane/ $\text{C}_{16}8\beta(\text{H})$ -homodrimane ratio can equally suggest an alteration by biodegradation or water washing. The obvious increase of tricyclic terpanes/ $17\alpha(\text{H})$ -hopane, C_{27} -diasterane/ C_{27} -sterane, sterane/ $17\alpha(\text{H})$ -hopane ratios, and subtle decrease of $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}\text{H}$ ratios, all indicate biodegradation. The MPI_1 , and DBT/P , $\text{C}_{28}\text{TAS } 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ and $\text{C}_{26}/\text{C}_{28}\text{TAS}(20\text{S})$ ratios are constant, suggesting triaromatic steroid (TAS) is unaffected by water flooding. And the phenanthrene and dibenzothiophene show no clear signs of difference in solubility or biodegradation during the waterflooding.

Key words: water flooding, water washing, biodegradation, petroleum alteration, crude oil, reservoir geochemistry, Quti oil-field, Jiyang Depression

原油的组成差异除受控于烃源岩有机相和成熟度外,运聚成藏过程和成藏后经历的地球化学变化也会

收稿日期:2015-11-16;修订日期:2017-01-22。

第一作者简介:常象春(1974—),男,教授、博士生导师,油气地质与地球化学。E-mail:xcchang@sina.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(41272139);山东省自然科学基金杰出青年基金项目(JQ201311);山东科技大学科技计划项目(2015TDJH101)。

导致原油成分发生较大变化^[1-3]。生物降解对原油的物理和分子特性的影响已众所周知^[4-7]。水洗作用通过地下水溶解并带走原油中相对分子质量低、溶解度高的化合物,导致轻烃的选择性损失,特别是苯、甲苯和其他芳烃化合物的损失,从而改变了剩余原油的化学组分^[5,8-10]。这二者通常伴随发生,均对原油组成产生重要影响,且难以清晰区别开来^[2,11-12]。

对于一个油藏来说,一旦开始开发,其内在的平衡体系就会受到干扰,体系内物理、化学条件发生改变会使原油组成发生蚀变^[13]。注水开发作为最常用的提高采收率方法,开采过程中,储层岩石原油的相互作用,会产生地质色层效应,导致原油组成发生变化^[14]。而且在长期的水驱过程中,注入水与原油长时间相互接触,会引起类似原油水洗作用等效应^[15-16]。少许水驱油物理模拟实验或开发实例发现,随着水驱过程推进,原油会呈现密度、粘度、凝固点升高^[2,14,17-19], $\Sigma nC_{21}^-/\Sigma nC_{22}^+$ 和 Pr/Ph 比值下降^[17,14,13,19], Pr/nC_{17} 和 Ph/nC_{18} 比值升高^[2,19], 甲基菲指数显著升高,三芳甾烷成熟度参数略微增加, $DBT/MBDT$ 和 P/MP 显著降低^[2], 饱和烃馏分碳同位素略偏负,芳烃馏分碳同位素基本保持稳定^[2,9]。也有实验结果发现水洗作用中姥鲛烷、植烷、甾烷和萜烷都不会损失^[20], 并强调水洗作用对二萜烷、三萜烷和甾烷生物标志物影响甚微^[2]。一些注水开发实例解剖亦表明水驱过程中萜在芳烃中的相对含量没有发生变化^[15], Pr/Ph 、 Ph/nC_{18} 、 Pr/nC_{17} 、苯并呋啉 $[a]/([a] + [c])$ 、藿烷 $C_{31} 22S/(22S + 22R)$ 、甾烷 $C_{29} 20S/(20S + 20R)$ 、甾烷 $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 、 $Ts/(Ts + Tm)$ 、 MPI_1 和 MPI_2 等基本稳定,而 $4-1-MBDT$ 和 $TTs/(TTs + C_{30}H)$ 变化显著^[21]。

目前对于注水开发过程中原油遭受的次生蚀变作用研究较少,且主要集中对水洗效应的阐述。水驱过程中原油发生什么样的变化,与原油流动运移效应间有何联系,只受水洗作用,还是同时存在生物降解影响? 都需要进一步研究。本文选择曲堤油田曲9块这一典型注水开发油藏,进行动态跟踪和系统的地球化学分析,以期探索注水开发过程中原油的蚀变过程和规律。

1 地质背景

曲堤油田位于济阳拗陷惠民凹陷临南斜坡的曲堤鼻状构造上,北界是夏口断层,南界为曲堤断层,东靠白桥断层,西部是夏南缓坡带。曲9油藏是曲堤油田主力油藏,位于曲堤鼻状构造带的东南部,受曲堤Ⅱ、Ⅲ号断层控制,呈构造平缓的狭长地垒式反向屋脊断块(图1)。储层为馆三段砂质辫状河沉积的灰褐色油浸、油斑粉细砂岩,平均孔隙度为29.0%,平均渗透率为 $392 \times 10^{-3} \mu m^2$,属高孔中渗储层。油藏埋深1175~1250 m,地温梯度 $32^\circ C/km$,压力系数为1.0,含油面积是 $5.5 km^2$,地质储量是 $537.4 \times 10^4 t$ 。

1995年2月曲斜9井馆三段试油获得日产16.0 t/d的工业油流,发现了曲9馆三段油藏,随即投入新建产能阶段,经历了1997年1月至2005年7月天然能量开采后,2005年8月起投入注水开发,进行了二次差异化调整,并适时提液,2012年实施注采综合调整,水驱开发效果逐步变好。至2013年11月,油井开井52口,注水井开井22口,日产油185 t/d,日注水平 $674 m^3/d$,综合含水达79.1%。

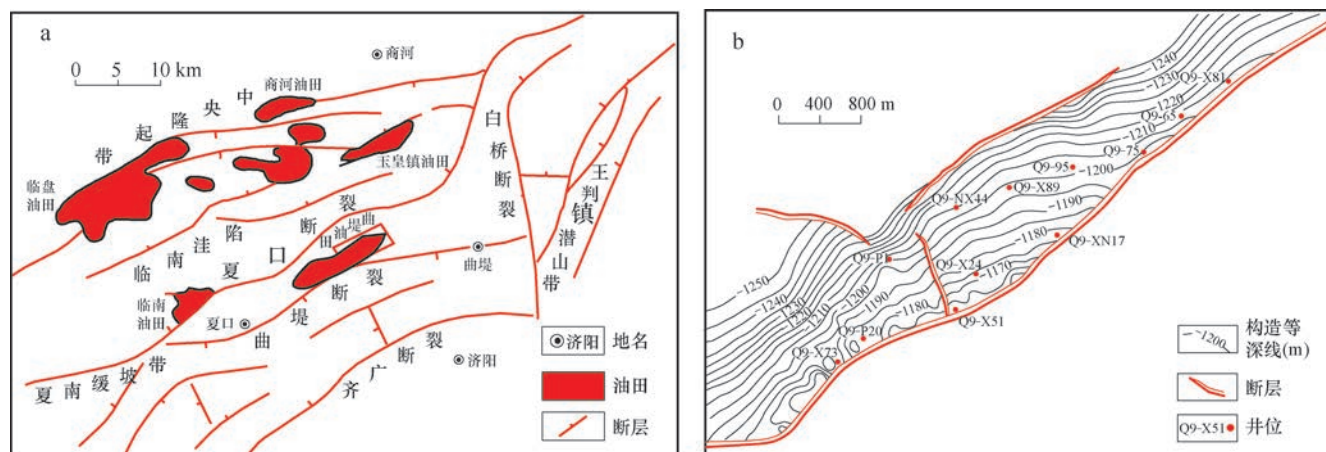


图1 曲堤油田区构造位置(a)及采样井位(b)

Fig. 1 Structural location of Quti oilfield (a) and distribution of sampling wells (b)

2 样品与实验

2.1 样品采集

选择了曲9油藏的12口注水开发井为研究对象,自2013年11月12日起,以每3~4个月为一采样周期,动态采集井口原油。对于采集的36个原油样品,首先采用正己烷沉淀脱去沥青质,再在硅胶/氧化铝固相层析柱上分离原油各组分,依次用正己烷、正己烷/二氯甲烷(1:1)混合剂、二氯甲烷,洗脱出饱和烃、芳烃和非烃馏分,以备色谱-质谱分析使用。

2.2 实验方法

1) 色谱/质谱分析

色谱/质谱分析使用 Finnigan SSQ-710 四极杆分析系统,配置 DB-5 熔硅弹性柱(30 m×0.32 mm 内径)和 IAIS 数据处理系统。色谱条件:①对脂肪族馏分,色谱柱初始温度为100℃,恒温1min,以4℃/min升至220℃,再以2℃/min从220℃升至300℃,然后恒温5min;②对于芳烃馏分,色谱柱初始温度为80℃,恒温1min,以3℃/min升至300℃,恒温15min。载气为He。质谱条件:离子源采用电子轰击(EI),电离电压70 eV,发射电流300 μA,扫描范围50~550 amu/s。

2) 稳定碳同位素分析

稳定碳同位素分析仪器为 FLASH 2000 EA-MAT 253 IRMS,分析方法是原油及其馏分在氧化反应炉

中烧成纯 CO₂ 气(980℃),用双进样法与 GBW04405 参考气比较测试给出相对 PDB 的值,误差范围为±0.1‰。

3 结果与讨论

3.1 原油族组成

相同碳数的芳烃在水中的溶解度要比饱和烃高出几个数量级,所以更容易通过水洗作用被地下水溶解带走^[22-23],进而导致原油中芳烃含量降低^[2]。微生物作用下,尽管支链烷烃最终也会被完全降解,但其抵抗生物降解的能力较直链烷烃要略强一些,具有两个及以上芳环结构和两个以上碳取代基的芳烃具有更强的抗生物降解能力^[24],生物降解的结果是使原油中饱和烃含量降低^[2,25]。随着注水开发的进行,除 Q9-P20 井和 Q9-NX44 井原油表现出饱和烃和芳烃相对含量呈现降低趋势外,其余的原油族组成中饱和烃百分含量升高0.77%~11.28%,芳烃百分含量降低3.06%~11.15%,呈现典型的水洗效应^[2],非烃与沥青质百分含量分别呈现先升高后降低、先降低后升高的变化特征(图2;表1),表明一些重质的极性化合物也在水驱过程中受到了次生改变。

3.2 生物标志物参数

3.2.1 正构烷烃和支链烷烃

曲9油藏注水采出的原油气相色谱中,正构烷烃损失严重,基线呈现显著“UCM”鼓包,且原油中检出

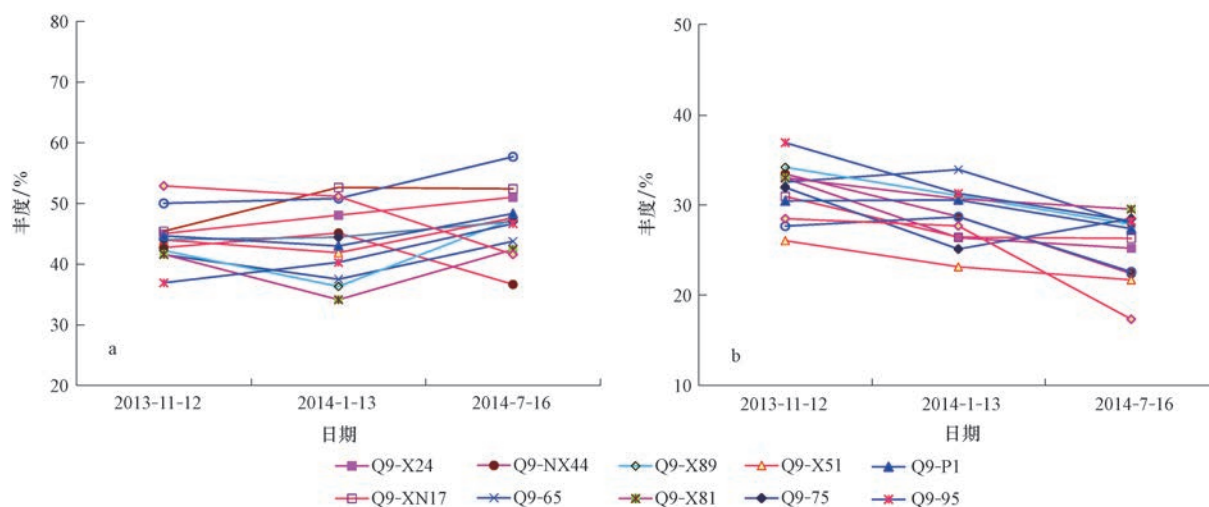


图2 曲堤油田注水开发过程中原油饱和烃(a)与芳烃(b)含量变化

Fig. 2 Variations of saturates (a) and aromatics (b) content in oil during water flooding of Quti oilfield

表1 曲堤油田曲9油藏注水开发过程中原油组成动态变化参数

Table 1 Geochemical parameters of samples from Qu-9 reservoir in Quti oilfield during water flooding

井号	深度/m	层位	取样日期	族组分含量/%				R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃
				饱和烃	芳烃	非烃	沥青质													
Q9- XN17	1 185.5 ~ 1 204.3 Ng ³		2013-11-12	45.40	30.96	14.02	9.62	5.87	5.68	0.26	0.04	0.07	0.06	0.24	0.14	0.21	0.50	0.15	0.52	0.61
			2014-01-13	52.63	26.46	14.65	6.26	2.34	2.50	0.55	0.04	0.06	0.09	0.23	0.16	0.28	0.50	0.17	0.51	0.58
			2014-07-16	52.38	26.32	13.03	8.27	6.56	5.67	0.53	0.04	0.07	0.13	0.22	0.16	0.34	0.50	0.16	0.51	0.58
			2013-11-12	45.02	32.99	12.66	9.34	9.27	9.36	0.33	0.05	0.08	0.06	0.25	0.15	0.21	0.48	0.15	0.52	0.61
Q9- X24	1 200.0 ~ 1 211.0 Ng ³		2014-01-13	48.05	26.38	18.08	7.49	10.50	9.01	0.52	0.05	0.07	0.09	0.23	0.14	0.28	0.49	0.15	0.51	0.63
			2014-07-16	51.00	25.21	15.43	8.36	8.98	7.47	0.48	0.04	0.04	0.13	0.21	0.18	0.35	0.46	0.15	0.52	0.58
			2013-11-12	44.65	30.47	13.49	11.40	8.47	3.07	0.33	0.04	0.07	0.06	0.25	0.13	0.21	0.30	0.40	0.53	0.63
			2014-01-13	42.96	30.58	17.45	9.01	8.70	3.37	0.49	0.05	0.06	0.10	0.24	0.14	0.29	0.31	0.34	0.51	0.63
Q9- 95	1 206.8 ~ 1 227.7 Ng ³		2014-07-16	48.30	27.41	15.77	8.52	5.97	3.44	0.47	0.04	0.06	0.12	0.23	0.17	0.34	0.32	0.31	0.52	0.58
			2013-11-12	36.92	36.92	14.49	11.68	5.06	3.15	0.26	0.04	0.06	0.09	0.21	0.14	0.24	0.39	0.24	0.54	0.69
			2014-01-13	40.29	31.32	14.82	13.57	3.54	3.88	0.28	0.03	0.05	0.09	0.18	0.15	0.25	0.41	0.21	0.54	0.67
			2014-07-16	46.67	28.25	16.67	8.41	4.27	3.38	0.53	0.04	0.07	0.12	0.22	0.18	0.31	0.38	0.30	0.53	0.57
Q9- 75	1 217.4 ~ 1 227.2 Ng ³		2013-11-12	43.99	31.96	14.08	9.97	8.41	3.11	0.33	0.05	0.08	0.06	0.25	0.16	0.19	0.43	0.27	0.53	0.63
			2014-01-13	44.44	25.14	18.03	12.39	4.10	4.32	0.53	0.05	0.07	0.11	0.23	0.16	0.27	0.44	0.19	0.52	0.59
			2014-07-16	47.03	28.53	14.83	9.60	7.97	3.84	0.48	0.05	0.06	0.14	0.22	0.20	0.31	0.41	0.25	0.53	0.57
			2013-11-12	42.71	33.45	14.58	9.26	2.75	1.10	0.41	0.04	0.07	0.06	0.24	0.14	0.21	0.25	0.39	0.53	0.63
Q9- NX44	1 272.8 ~ 1 293.2 Ng ³		2014-01-13	45.11	28.74	15.52	10.63	2.29	2.29	0.39	0.05	0.06	0.09	0.24	0.15	0.28	0.29	0.31	0.52	0.61
			2014-07-16	36.66	22.41	23.75	17.17	3.98	2.12	0.46	0.05	0.07	0.12	0.23	0.17	0.33	0.20	0.78	0.52	0.60
			2013-11-12	50.00	27.69	7.85	14.46	8.50	4.74	0.35	0.05	0.09	0.07	0.27	0.14	0.21	0.54	0.12	0.54	0.62
			2014-01-13	50.79	28.69	12.77	7.75	5.65	5.38	0.55	0.05	0.07	0.10	0.23	0.16	0.30	0.53	0.11	0.52	0.61
Q9- 65	1 211.0 ~ 1 230.6 Ng ³		2014-07-16	57.66	22.60	12.86	6.88	4.22	4.23	0.54	0.05	0.07	0.16	0.22	0.20	0.38	0.51	0.10	0.53	0.60
			2013-11-12	41.53	32.57	14.33	11.56	3.64	1.54	0.40	0.05	0.08	0.07	0.26	0.17	0.20	0.31	0.31	0.53	0.64
			2014-01-13	37.48	33.95	16.13	12.44	3.39	1.51	0.45	0.05	0.07	0.10	0.24	0.16	0.27	0.32	0.34	0.51	0.61
			2014-07-16	43.76	27.98	16.87	11.39	3.26	1.95	0.49	0.05	0.05	0.14	0.24	0.21	0.31	0.32	0.30	0.53	0.60
Q9- X89	1 209.7 ~ 1 235.5 Ng ³		2013-11-12	42.23	34.21	13.75	9.82	1.77	2.45	0.37	0.04	0.07	0.06	0.24	0.14	0.21	0.26	0.38	0.54	0.68
			2014-01-13	36.30	31.05	16.21	16.44	3.39	1.71	0.47	0.05	0.07	0.10	0.24	0.16	0.27	0.22	0.46	0.52	0.62
			2014-07-16	47.39	27.88	15.52	9.21	4.98	2.64	0.47	0.04	0.08	0.14	0.21	0.17	0.37	0.23	0.41	0.54	0.59
			2013-11-12	41.61	33.04	14.64	10.71	6.45	2.37	0.34	0.04	0.08	0.06	0.25	0.14	0.21	0.35	0.35	0.56	0.65
Q9- X81	1 242.5 ~ 1 256.1 Ng ³		2014-01-13	34.14	30.71	22.63	12.53	5.78	2.55	0.50	0.05	0.07	0.10	0.23	0.16	0.26	0.36	0.24	0.52	0.61
			2014-07-16	42.38	29.57	17.68	10.37	6.61	1.37	0.45	0.05	0.05	0.15	0.23	0.21	0.33	0.34	0.26	0.53	0.58
			2013-11-12	52.87	28.51	12.67	5.94	2.47	1.61	0.37	0.04	0.08	0.06	0.26	0.14	0.22	0.49	0.11	0.54	0.69
			2014-01-13	51.14	27.71	14.57	6.57	4.36	2.51	0.52	0.05	0.07	0.09	0.24	0.16	0.28	0.50	0.10	0.51	0.65
Q9- X51	1 183.5 ~ 1 198.0 Ng ³		2014-07-16	41.59	17.36	34.72	6.33	3.86	3.11	0.50	0.05	0.07	0.13	0.23	0.17	0.36	0.51	0.10	0.54	0.59
			2013-11-12	43.97	26.06	10.10	19.87	5.00	3.72	0.34	0.05	0.07	0.09	0.25	0.15	0.27	0.51	0.12	0.54	0.68
			2014-01-13	41.87	23.17	23.58	11.38	5.26	4.06	0.53	0.05	0.07	0.09	0.24	0.16	0.27	0.49	0.12	0.53	0.62
			2014-07-16	47.60	21.71	23.50	7.19	4.70	3.65	0.54	0.05	0.04	0.13	0.23	0.17	0.33	0.51	0.11	0.53	0.63

注: R₁为 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$; R₂为 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$; R₃为 $\text{C}_{15}8\text{g}(\text{H}) - \text{D}/\text{C}_{16}8\text{g}(\text{H}) - \text{HD}$; R₄为 $\text{Ol}/\text{C}_{30}\text{H}$; R₅为 $\text{G}/\text{C}_{30}\text{H}$; R₆为 $\text{Ts}/17\alpha(\text{H}) - \text{H}$; R₇为 $\text{C}_{27} - \text{DS}/\text{RS}$; R₈为 $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}\text{H}$; R₉为 $\text{RS}/17\alpha(\text{H}) - \text{H}$; R₁₀为 $\text{MPI}_1 = 1.5(2 - \text{MP} + 3 - \text{MP})/(P + 1 - \text{MP} + 9 - \text{MP})$; R₁₁为 DBT/P ; R₁₂为 $\text{C}_{28}\text{TAS } 20\text{S}/(20\text{S} + 20\text{R})$; R₁₃为 $\text{C}_{26} - /C_{28} - \text{TAS}(20\text{S})$ 。

丰富的 25-降藿烷系列化合物,表明原油遭受到较强的生物降解蚀变^[7,25-26]。不同时期采出的原油饱和烃丰度呈现减小趋势,展示了注水开发对原油组成带来的次生蚀变(图3)。

一般来说,正构烷烃较类异戊二烯烷烃有较高的水溶解度,水洗作用下更易于被移除,从而导致 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 与 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 比值升高^[27-28]。同时实验研究证实,纯细菌培养物最初只消耗正构烷烃,当其浓度降低到一定阈值时,正构烷烃和类异戊二烯烷烃才同时被消耗^[29],含多甲基基团的无环类戊二烯烷烃比洗脱时间相近的正构烷烃具有更强的抗生物降解能力^[7]。可见无论水洗作用还是生物降解作用,蚀变结果都会导致原油具有更高的 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 比值。从曲9油藏注水开发动态来看,采出原油中的 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 比值呈现出先降低后升高,或先升高后降低的变化特征。事实上,室内水驱油物理模拟实验也发现随着采出程度的增加, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 和 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 比值会逐渐减小,这一现象被认为是由于 $n\text{C}_{17}$ 与 $n\text{C}_{18}$ 呈直链式,Pr 与 Ph 则带有规则侧链,为使分子中原子之间的相互排斥力

达到最小,在空间以最稳定的构型存在,这四个侧链的空间指向使彼此之间相距最远,从而使 Pr 与 Ph 形似圆柱体,其分子横截面比 $n\text{C}_{17}$ 和 $n\text{C}_{18}$ 要大一些,它们在运移过程中更容易沿着大孔隙排出,使 Pr 和 Ph 比 $n\text{C}_{17}$ 和 $n\text{C}_{18}$ 更容易被驱出^[14,17]。可见注水开发过程中不仅存在水洗作用或生物降解的影响,类似地质层效应也发挥着作用,使得原油组分变化复杂化。

3.2.2 萜烷系列化合物

在没有发生甾烷和藿烷被生物降解的原油中,与 $8\beta(\text{H})$ -补身烷相比, $8\beta(\text{H})$ -升补身烷具有选择性的消除^[30]。实验室的水洗作用模拟也发现二环萜烷的分布可以发生变化, $8\beta(\text{H})$ -补身烷与 $8\beta(\text{H})$ -升补身烷($\text{C}_{15}8\beta(\text{H})$ -D/ $\text{C}_{16}8\beta(\text{H})$ -HD) 比值会在水洗作用下略微增加^[2]。对比分析表明,曲9油藏随着注水开发的进行,采出原油的 $\text{C}_{15}8\beta(\text{H})$ -D/ $\text{C}_{16}8\beta(\text{H})$ -HD 比值由 0.26 ~ 0.40 变化到 0.46 ~ 0.54 (表1;图3),呈现明显升高,体现出原油经受了生物降解或水洗作用的次生蚀变。

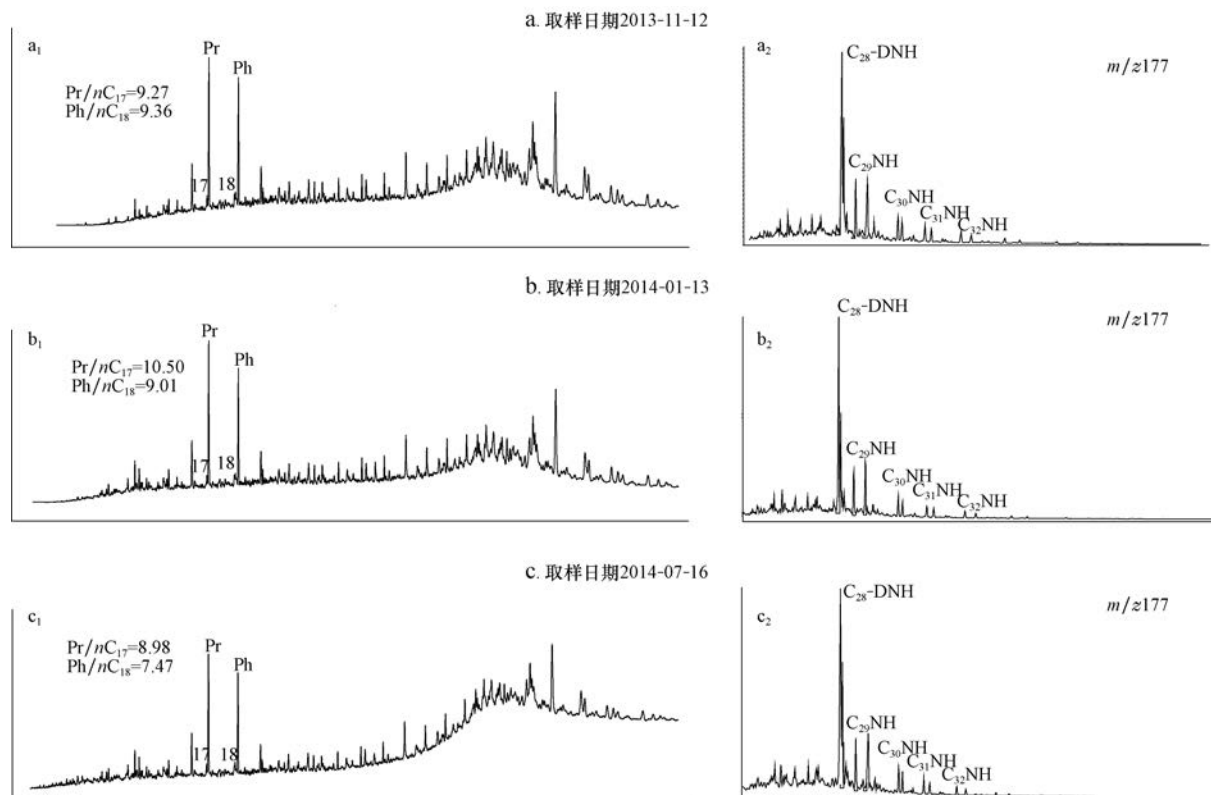


图3 曲堤油田注水开发过程中原油气相色谱及 25-降藿烷系列质谱对比(Q9-X24 井)

Fig. 3 Dynamic correlation of gas chromatograms and 25-norhopanes in samples from Quti oilfield during water flooding (Well Q9 - X24)

C_{28}DNH , $\text{C}_{28}\text{,25,30}$ -二降藿烷; C_{29}NH — C_{32}NH , C_{29} — C_{32} 25-降藿烷

三环萜烷具有高度抗生物降解的能力,甚至在藿烷消除之后仍能幸存。伽马蜡烷和奥利烷要比藿烷更抗生物降解^[7]。水洗作用除了由于分子量大小导致细微的消除差异外,基本上对萜烷没有显著影响^[2,20]。从曲9油藏原油看,随着注水开发的进行,伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷($G/C_{30}H$)保持在0.04~0.05,奥利烷/ C_{30} 藿烷($Ol/C_{30}H$)保持在0.06~0.07,基本没有改变(表1;图4),充分展示了其抗生物降解及不受水洗作用影响的特性。三环萜烷/ $17\alpha(H)$ -藿烷($TTs/17\alpha(H)-H$)则呈现由0.06至0.13的明显增高趋势(表1;图4),反映出典型的生物降解作用影响。

升藿烷的生物降解及其相对易感性目前仍有争

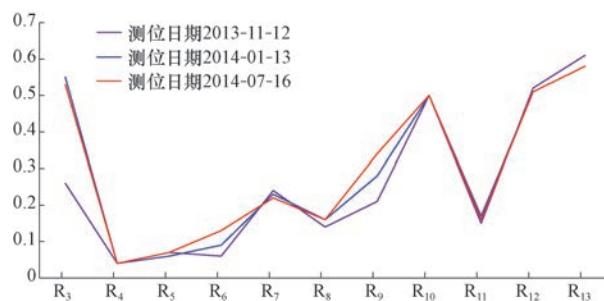


图4 曲堤油田注水开发过程中原油生物标志物参数动态变化(Q9-X24井)

Fig. 4 Dynamic correlation of biomarker parameters of samples from Quti oilfield during water flooding (Well Q9-X24) (R_3-R_{13} 说明见表1。)

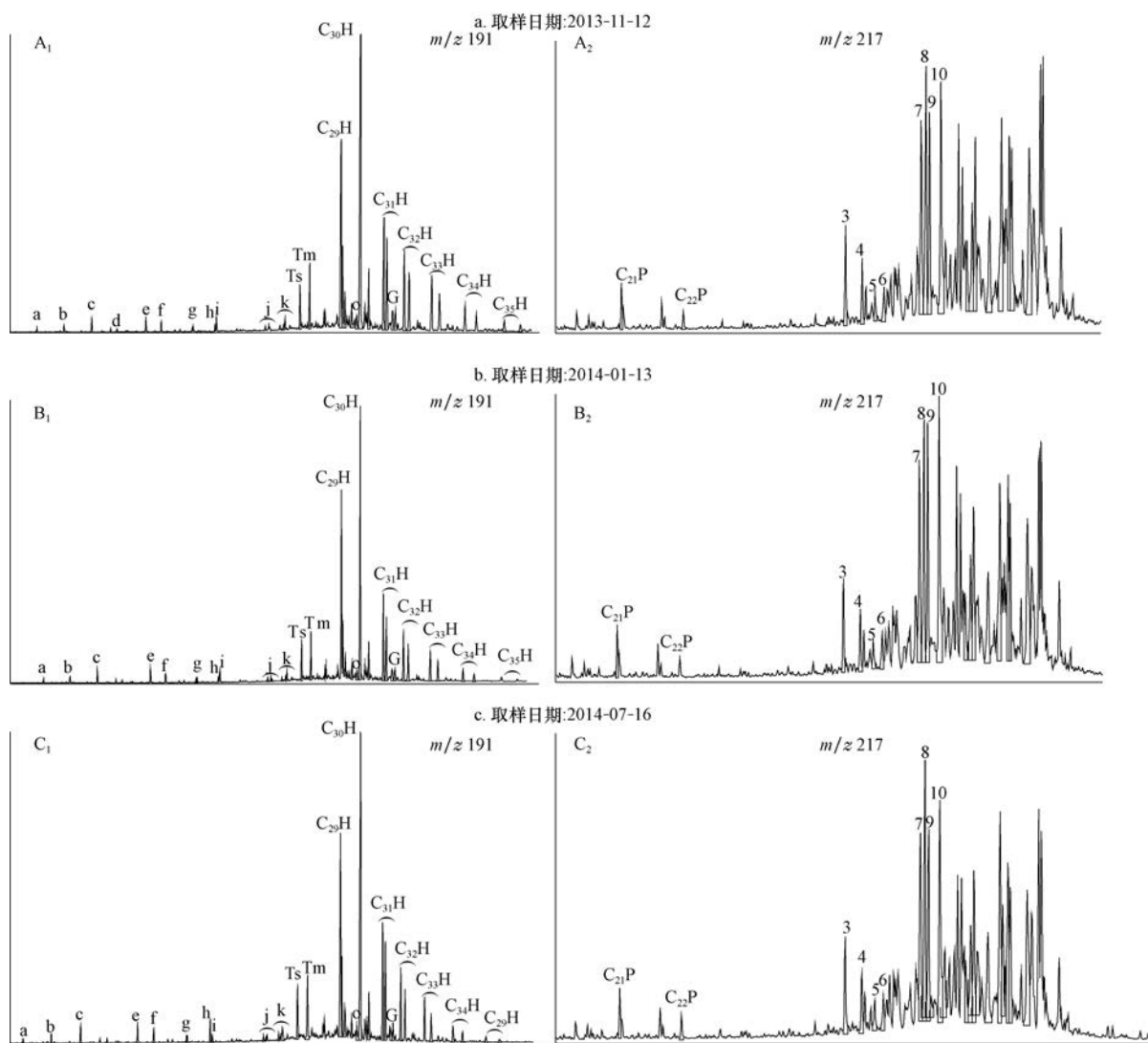


图5 曲堤油田注水开发过程中原油萜烷与甾烷系列动态变化对比(Q9-X24井)

Fig. 5 Dynamic correlation of terpanes and steranes of samples from Quti oilfield during water flooding (Well Q9-X24)

TTs: 三环萜烷;Ol: 奥利烷;G: 伽马蜡烷; $C_{29}H-C_{35}H$: $C_{29}-C_{35}$ 藿烷; $C_{21}P$: 孕甾烷; $C_{22}P$: 升孕甾烷; C_{24} : 四环萜烷;

a—h: $C_{19}-C_{26}$ TTs; i: C_{24} ; j—k: $C_{28}-C_{29}$ TTs; o: Ol

3. $13\beta,17\alpha$ -重排胆甾烷 20S; 4. $13\beta,17\alpha$ -重排胆甾烷 20R; 5. $13\alpha,17\beta$ -重排胆甾烷 20S; 6. $13\alpha,17\beta$ -重排胆甾烷 20R; 7. $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ -胆甾烷 20S; 8. $5\alpha,14\beta,17\beta$ -胆甾烷 20R; 9. $5\alpha,14\beta,17\beta$ -甾烷 20S; 10. $5\alpha,14\alpha,17\alpha$ -胆甾烷 20R

议^[7,31]。在大部分含有 $17\alpha(\text{H})$ - 藿烷和 25 - 降藿烷的生物降解原油中,明显不存在单体升藿烷因碳数不同而发生的优先生物降解^[32]。但有些原油中单体藿烷似乎遭受了选择性生物降解,如马达加斯加沥青质中 C_{31} 和 C_{32} 升藿烷对生物降解的易感性要高于 C_{30} 藿烷^[33]。曲 9 油藏原油中 $\text{C}_{31}\text{R}/\text{C}_{30}\text{H}$ 随着注水开发的进行,呈现 0.25—0.24—0.21 变化(表 1;图 4),幅度虽然较小,但减小趋势明显,反映出生物降解的影响。

3.2.3 甾烷系列化合物

甾烷对生物降解的易感性通常随每个同分异构体构型中碳数的增加而降低, $\text{C}_{27} > \text{C}_{28} > \text{C}_{29}$ 甾烷的选择性降解可发生在地下原油中^[34],和实验室培养实验中^[35]。重排甾烷抗生物降解的能力特别强,在重排甾烷蚀变前 C_{27} - C_{29} 甾烷往往已被完全破坏^[7,12,34]。水洗作用对甾烷系列的影响甚微^[2]。随着曲 9 油藏注水开发的进行,原油中 C_{27} - 重排/ C_{27} - 规则甾烷(C_{27} -

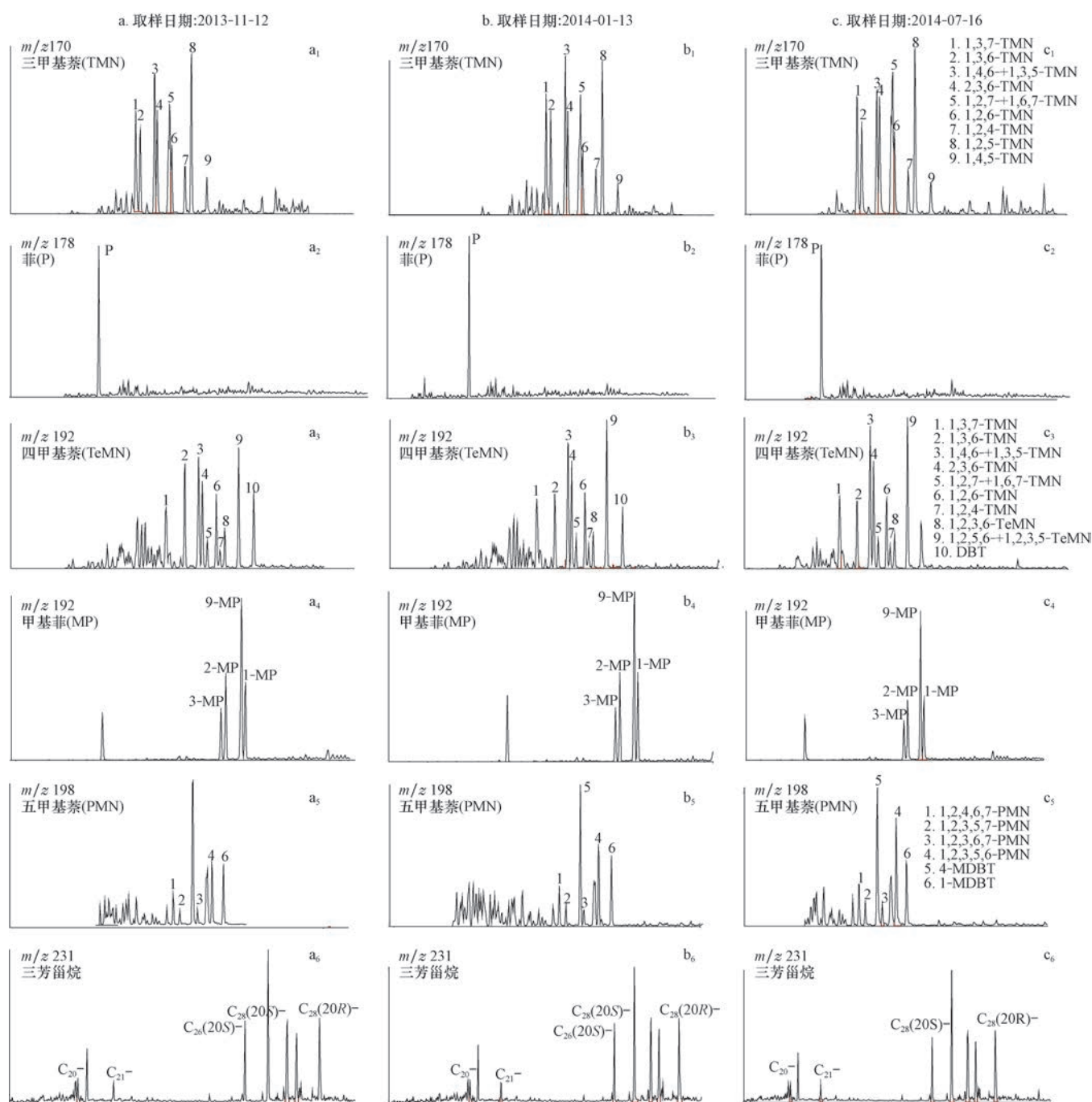


图 6 曲堤油田注水开发过程中原油芳烃化合物动态变化对比(Q9 - X24 井)

Fig. 6 Dynamic correlation of aromatic fractions of samples from Quti oilfield during water flooding(Well Q9 - X24)

DS/RS) 总体呈现 0.13—0.16—0.18 变化(表1;图4),变化幅度虽然微小,但升高趋势明显,指示生物降解作用的影响。

原油中甾烷与藿烷的生物降解相对程度取决于生物降解类型、环境条件及微生物种群^[7,34],在有 25-降藿烷生成时,细菌先于甾烷侵蚀 17 α (H)-藿烷^[7,36]。水洗作用因较低的分子量,会优先于 C₃₀17 α (H)-藿烷而移除 C₂₇甾烷^[2]。规则甾烷/17 α (H)-藿烷[RS/17 α (H)-H]比值随着注水开发的进行,总体上由 0.21—0.28—0.34 变化(表1;图3),呈上升趋势,反映生物降解的蚀变效应。

3.2.4 三芳甾烷化合物

芳构化甾族烃在生物降解最强烈的原油(等级为 10)之外几乎在所有原油中保持不变^[7]。C₂₀-C₂₁三芳甾类化合物(TAS)属于在原油生物降解过程中首先损耗的芳香甾类化合物,但是尚不清楚其原因是由于水洗或蒸发作用还是生物降解作用的缘故^[39]。曲 9 油藏随着注水开发的进行,原油中三芳甾烷系列化合物表现出总体含量减小,但各化合物的相对丰度并没有改变(图5),C₂₈TAS 20S/(20S+20R)基本保持在 0.51~0.54, C₂₆-/C₂₈-TAS(20S)基本保持在 0.58~0.60(表1;图3),展示了其抗生物降解强且不受水洗作用影响能力。

3.2.5 多环芳烃化合物

在水溶性方面,25℃时,芳香烃在水中的溶解度呈现苯>甲苯>二甲基苯>三甲基苯>甲基萘>二甲基萘>菲的变化规律^[37]。带有甲基支链的芳烃水溶能力和抗生物降解要高于未带的。芳香烃的生物降解序列为烷基苯、萘、苯并噻吩、菲(P),最后为二苯并噻吩(DBT)^[38]。对比三个不同开采时期的原油,甲基菲指数 MPI₁与 DBT/P 在注水开采过程中基本保持不变(表1;图3),表明在水驱过程,与菲相比较,甲基菲系列并没因带有甲基支链而显示出显著的水溶或抗生物降解能力,二苯并噻吩亦没表现出明显的不同。

4 结论

1) 动态监测表明,随着注水开发过程的推进,原油遭受到水洗作用和生物降解作用的影响,原油组成呈现明显的蚀变。

2) 水洗作用导致族组成中饱和烃相对含量逐渐

增加,芳烃相对含量逐渐减小。生物降解作用造成三环萜烷/17 α (H)-藿烷、C₂₇-重排/C₂₇-规则甾烷、甾烷/17 α (H)-藿烷明显增高;C₃₁R/C₃₀H 小幅度减小。

3) 地质色层效应的加入使得原油组分变化更加复杂化,Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈比值随注水开发的推进呈现出先降低后升高,或先升高后降低的变化。

4) 水驱过程中保持相对稳定的甾烷、萜烷、菲、二苯并噻吩、三芳甾烷生标参数仍可有效用于油气地质地球化学解释中。

参 考 文 献

- [1] Lafargue E, Barker C. Effect of water washing on crude oil compositions [J]. AAPG Bulletin, 1988, 72: 263-276.
- [2] Kuo L. An experimental study of crude oil alteration in reservoir rocks by water washing [J]. Organic Geochemistry, 1994, 21: 465-479.
- [3] 张枝焕, 邓祖佑, 吴水平, 等. 石油成藏过程中的地球化学变化及控制因素的综合评述 [J]. 高校地质学报, 2003, 9(3): 484-494.
Zhang Zhihuan, Deng Zuyou, Wu Shuiping, et al. Geochemical alteration of hydrocarbon compositions during migration and accumulation and its controlling factors [J]. Geological Journal of China Universities, 2003, 9(3): 484-494.
- [4] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, et al. Demethylated hopanes in crude oils and their application in petroleum geochemistry [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1983, 47: 785-794.
- [5] Palmer S E. Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition [C]. In: Organic Geochemistry. New York: Plenum Press, 1993: 511-533.
- [6] Peters K E, Moldowan J M, McCaffrey M A, et al. Selective biodegradation of extended hopanes to 25-norhopanes in petroleum reservoirs. Insights from molecular mechanics [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24: 765-783.
- [7] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide (Volume 2). London: Cambridge University Press, 2005.
- [8] Bailey N J L, Krouse H R, Evans C R, et al. Alteration of crude oils by waters and bacteria-Evidence from Geochemical and isotope studies [J]. AAPG Bulletin, 1973, 57: 1276-1290.
- [9] Palmer S E. Effect of water washing on C₁₅₊ hydrocarbon fraction of crude oils from Northwest Palawan, Philippines [J]. AAPG Bulletin, 1984, 68: 137-149.
- [10] Hemptinne J-C, Peumery R, Ruffier-Meray V, et al. Compositional changes resulting from the water-washing of a petroleum fluid [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001, 29: 39-51.
- [11] Milner C W D, Rogers M A, Evans C R. Petroleum transformations in reservoirs [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1977, 7: 101-153.
- [12] Connan J. Biodegradation of crude oils in reservoirs [C]. In: Advance in Petroleum Geochemistry. London: Academic Press, 1984: 299-335.
- [13] Zhu Y, Weng H, Chen Z. Compositional modification of crude oil dur-

- ng oil recovery [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, 38: 1 – 11.
- [14] 陈祖林, 朱扬明, 陈奇. 油层不同开采时期原油组分变化特征 [J]. 沉积学报, 2002, 20(1): 169 – 173.
- Chen Zulin, Zhu Yangming, Chen Qi. The change of crude oil components in different production Stages [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2002, 20(1): 169 – 173.
- [15] 郭建军, 陈践发, 李粉丽, 等. 注水开发过程中原油的水洗作用初探 [J]. 地球化学, 2007, 36(2): 215 – 221.
- Guo Jianjun, Chen Jianfa, Li Fenli, et al. Influence of water washing on crude oils during water flooding [J]. Geochimica, 2007, 36(2): 215 – 221.
- [16] Chang Xiangchun, Li Zengxue. Geochemical surveillance of the Linan Oil Field with oil fingerprinting [J]. Energy Exploration and Exploitation, 2010, 28: 279 – 294.
- [17] 常象春, 薛圣同, 崔晶, 等. 油藏注水开发过程中原油芳烃成熟度参数变化特征及意义 [J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2016, 35(4): 21 – 27.
- Chang Xiangchun, Xue Shengtong, Cui Jing, et al. Variation and implications of aromatic hydrocarbon maturity parameters in waterflooded oil reservoir [J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2016, 35(4): 21 – 27.
- [18] 徐志明, 王廷栋, 姜平, 等. 原油水洗作用与高凝固点原油的成因探讨 [J]. 地球化学, 2000, 29(6): 556 – 561.
- Xu Zhiming, Wang Tingdong, Jiang Ping, et al. Probe on the water washing with genesis of high solidifying point crude oil [J]. Geochimica, 2000, 29(6): 556 – 561.
- [19] 常象春, 王明镇, 郭海花, 等. 注水开发过程中原油组成的动态变化特征 [J]. 中国矿业大学学报, 2009, 38(3): 373 – 379.
- Chang Xiangchun, Wang Mingzhen, Guo Haihua, et al. Dynamic variations of oil compositions during the course of waterflood development [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2009, 38(3): 373 – 379.
- [20] Lafargue E, Le T P. Effect of water washing on light ends compositional heterogeneity [J]. Organic Geochemistry, 1996, 24: 1141 – 1150.
- [21] 徐耀辉, 王铁冠, 陈能学, 等. 二苯并噻吩参数与油藏动态监测、剩余油分布预测——以南堡凹陷柳北沙三3油藏为例 [J]. 中国科学(D), 2013, 43(7): 1141 – 1148.
- Xu Yaohui, Wang Tieguan, Chen Nengxue, et al. DBT parameters and dynamic monitoring during reservoir development, and distribution region prediction of remaining oil: A case study on the Sha-3³ oil reservoir in the Liubei region, Nanpu sag [J]. Science China: Earth Sciences, 2013, 43(7): 1141 – 1148.
- [22] McAuliffe C D. Solubility in water of C₁ – C₉ hydrocarbons [J]. Nature, 1963, 200: 1092 – 1093.
- [23] McAuliffe C D. Solubility in water of normal C₉ and C₁₀ alkane hydrocarbons [J]. Science, 1969, 83: 478 – 479.
- [24] Kennicutt II M C. The effect of biodegradation on crude oil bulk and molecular composition [J]. Oil Chemistry Bulletin, 1988, 4: 89 – 112.
- [25] Zhang Shuichang, Huang Haiping, Su Jin, et al. Geochemistry of Paleozoic marine oils from the Tarim Basin, NW China. Part 4: Paleobiodegradation and oil charge mixing [J]. Organic Geochemistry, 2014, 67: 41 – 57.
- [26] 席伟军, 张枝焕, 徐新宇, 等. 流体包裹体技术在春风油田特超稠油成藏研究中的应用 [J]. 石油与天然气地质, 2014, 35(3): 350 – 358.
- Xi Weijun, Zhang Zhihuan, Xu Xinyu, et al. Application of fluid inclusion techniques to the study of super-heavy oil accumulation in Chunfeng oilfield, Junggar Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2014, 35(3): 350 – 358.
- [27] McAuliffe C D. Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin and aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Physical Chemistry, 1966, 70: 1267 – 1275.
- [28] Price L C. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration [J]. AAPG Bulletin, 1976, 60: 213 – 244.
- [29] Prink M P, Atlas R, Bartha R. Hydrocarbon metabolism by *Brevibacterium erythrogenes*: normal and branched alkanes [J]. Journal of Bacteriology, 1974, 119: 868 – 878.
- [30] Williams J A, Bjorøy M, Dolcater D L, et al. Biodegradation in South Texas Eocene oils-effects on aromatic and biomarkers [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 451 – 461.
- [31] 李宁熙, 黄海平, 孙晶晶, 等. 松辽盆地西部图牧吉油砂地球化学特征 [J]. 石油与天然气地质, 2014, 36(4): 581 – 586.
- Li Ningxi, Huang Haiping, Sun Jingjing, et al. Geochemical characteristics of Tumaji oil sands in western Songliao Basin [J]. Oil & Gas Geology, 2014, 36(4): 581 – 586.
- [32] Chosson P, Connan J, Dessort D, et al. In vitro biodegradation of steranes and terpanes: a clue to understanding geological situations [C]. In: Biological Markers in Sediments and Petroleum Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1992: 320 – 349.
- [33] Rullkötter J, Wendisch D. Microbial alteration of 17(H)-hopane in Madagascar asphalt: removal of C-10 methyl group and ring opening [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1982, 46: 1543 – 1553.
- [34] Seifert W K, Moldowan J M, Demaison G J. Source correlation of biodegraded oils [J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 633 – 643.
- [35] Chosson P, Lanau C, Connan J, et al. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions [J]. Nature, 1991, 351: 640 – 642.
- [36] Brooks J R, Fowler M. G, Macqueen R W. Biological marker and conventional organic geochemistry of oil sands/heavy oils, Western Canada Basin [J]. Organic Geochemistry, 1988, 12: 519 – 538.
- [37] McAuliffe C D. Oil and gas migration-Chemical and physical constraints [J]. AAPG Bulletin, 1979, 63: 767 – 781.
- [38] Connan J, Nissenbaum A, Dessort D. Molecular archaeology: export of Dead Sea asphalt to Canaan and Egypt in the Chalcolithic-Early Bronze Age (4th–3rd millennium BC) [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1992, 56: 2743 – 2759.
- [39] Wardrop A M K, Hoffmann C F, Maxwell J R, et al. Crude oil biodegradation under simulated and natural conditions – 2. Aromatic steroid hydrocarbons [J]. Organic Geochemistry, 1984, 6: 605 – 617.