

栗敏, 秦婧, 白杨, 等. 原油不同含氮组分氮同位素的测定方法与分布特征[J]. 岩矿测试, 2023, 42(4): 771-780. doi: 10.15898/j.ykcs.202206300120.

LI Min, QIN Jing, BAI Yang, et al. Determination Methods and Distribution Characteristics of Nitrogen Isotopes in Different Nitrogenous Components of Crude Oil[J]. Rock and Mineral Analysis, 2023, 42(4): 771-780. doi: 10.15898/j.ykcs.202206300120.

原油不同含氮组分氮同位素的测定方法与分布特征

栗敏^{1,2}, 秦婧¹, 白杨³, 何晨⁴, 徐学敏¹, 陈践发^{3*}

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037;
2. 中国地质科学院, 北京 100037;
3. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京 102249;
4. 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院, 北京 102249)

摘要: 氮同位素的分布特征在古气候环境、古沉积及演化特征的研究方面具有重要的意义。氮是原油的重要元素之一, 主要赋存于非烃和沥青质组分中, 按极性可划分为碱性和非碱性含氮组分。由于原油的碳/氮比高, 大部分原油无法通过直接测试获得稳定的氮同位素数据, 从而制约了原油氮同位素数据的分析与应用。为了解决原油氮同位素实验测试技术瓶颈, 更好地推动原油氮同位素的科学研究与生产应用, 本文利用两阶段分离的前处理方法, 首先将原油中的非烃和沥青质组分进行分离, 并在非烃组分中分离出碱性氮和非碱性氮组分。采用杜马斯燃烧法对原油中的各含氮组分进行同位素测定; 同时选用不同值域范围的多个稳定氮同位素标准样品(USGS61、USGS62、USGS63)对实验数据结果进行质量监控, 原油各组分氮同位素数据不确定度均小于 $\pm 0.4\%$ 。通过分离、测定海相和陆相两种不同沉积环境的原油样品, 结果表明: 陆相沉积环境的原油样品氮同位素重于海相沉积环境; 沥青质组分氮同位素分布范围($\delta^{15}\text{N}_{\text{沥-海}}=3.0\%\sim 5.5\%$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{沥-陆}}=7.4\%\sim 9.4\%$)重于非烃组分($\delta^{15}\text{N}_{\text{非-海}}=2.1\%\sim 3.3\%$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{非-陆}}=3.8\%\sim 5.4\%$); 不同极性含氮化合物的氮同位素的分布特征表现为非碱性氮组分($\delta^{15}\text{N}_{\text{非碱-海}}=2.5\%\sim 3.2\%$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{非碱-陆}}=5.9\%$)重于碱性氮组分($\delta^{15}\text{N}_{\text{碱-海}}=0.8\%\sim 1.0\%$; $\delta^{15}\text{N}_{\text{碱-陆}}=3.5\%$)。

关键词: 原油; 氮同位素; 含氮组分; 杜马斯燃烧法

要点:

- (1) 利用两阶段分离和杜马斯燃烧法, 分离并测定了原油不同含氮组分氮同位素的分布特征。
- (2) 采用多标样对实验数据进行质控, 原油各组分氮同位素不确定度均小于 $\pm 0.4\%$ 。
- (3) 对于不同沉积环境的原油样品, 不同含氮组分氮同位素的分布特征存在明显的差异与规律性。

中图分类号: TQ126.2; P736.4

文献标识码: A

氮是原油中除碳、氢两个主要元素以外的重要杂原子之一, 原油中的氮含量一般为 0.1%~2.0%, 且主要赋存于非烃组分和沥青质组分中^[1]。按极性特征划分, 原油中的含氮化合物可分为两种类型: 碱性含氮组分和非碱性含氮组分。碱性含氮组分主要包

括吡啶系、喹啉系、异喹啉系和苯胺; 非碱性含氮组分主要包括吡咯系、吲哚系、呋唑系和酰胺^[1-2]。对原油中的含氮化合物的研究可以追溯到 19 世纪初, 石油中含氮化合物吡啶的发现为石油有机成因说提供了有力证据。20 世纪 80 年代末, 油藏地球化学的

收稿日期: 2022-06-30; 修回日期: 2023-01-18; 接受日期: 2023-04-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目“泥页岩中不同赋存状态氮同位素分布特征及其地质意义”(41902159)

第一作者: 栗敏, 博士, 高级工程师, 主要从事油气地质相关工作。E-mail: april_limin@126.com。

通信作者: 陈践发, 博士, 教授, 研究方向为油气成藏、油气地球化学。E-mail: jfchen@cup.edu.cn。

兴起极大地推动了含氮化合物的研究,含氮化合物在油气成熟度及油源对比的研究和应用方面取得了比较好的效果^[3-4]。

由于原油中含氮化合物丰度低,结构复杂,因此对其进行分析测试前,往往需要先进行分离和富集。原油含氮化合物的分离方法,主要包括吸附色层法、酸抽提法、离子交换树脂法和络合法等^[5]。吸附色层法被广泛地应用于石油烃类的浓缩分离,该方法的原理基于样品分子与吸附剂固体表面和流动相液体相互作用的不同。常用的吸附剂包括硅胶、氧化铝和硅酸等。吸附色层法类型较多,可根据样品特征和目标化合物类型对吸附剂和试剂进行调整。国内外许多学者提出了不同的分离方法。例如, Schiller 等^[6]用中性氧化铝作为固相吸附剂,分别用正己烷、甲苯、氯仿和四氢呋喃/乙醇冲洗吸附柱分离原油样品,依次获得饱和烃、含氮多环芳烃化合物和苯并呋喃等。Later 等^[7]采用中性氧化铝和硅酸分离重质馏分油,先将油样经过中性氧化铝柱吸附,分别用正己烷、苯、氯仿和四氢呋喃冲洗吸附柱,分离得到链烃、中性多环芳烃、含氮多环芳烃和羟基多环芳烃四个组分,再将含氮多环芳烃组分经硅酸柱进一步分离为中性氮化物和碱性氮化物。李素梅等^[8-9]使用“两步法”先后使用中性氧化铝柱和硅酸柱进行吸附,分离原油中的吡咯类含氮化合物。酸抽提法需要使用大量的无机酸水溶液作抽提剂。谢颖等^[10]用乙酸来分离润滑油基础油中碱性氮化物,利用沉降法分离出抽提液中的碱性氮化物。同时酸抽提法需要耗费大量时间进行酸处理,并且对原油非碱性含氮化合物的分离效果有限。离子交换树脂法是通过树脂不同的基团化学组成来进行分离,常用的有阳离子交换树脂和阴离子交换树脂,该方法是利用多种基团共同作用来分离氮化物^[11-12]。络合法以过渡金属离子作为络合剂,通过过渡金属离子与碱性氮化物中的氮原子发生络合反应形成络合物,从而达到分离并富集碱性氮化物的目的^[13-14]。陈月珠等^[15]运用四氯化钛、二氯化铜络合法对脱蜡油进行分离获得含氮化合物,结果表明四氯化钛对总氮的脱除率为 80% 左右,碱性氮的脱除率可达 90% 以上;二氯化铜对碱性氮化物的络合具有较高的选择性。络合法对原油中含氮化合物的分离效果不佳,实际操作中四氯化钛不稳定容易逸散。

氮同位素的测定方法主要有凯氏硫酸法和杜马斯燃烧法。凯氏硫酸法^[16]以硫酸铜作催化剂,使用浓硫酸与样品共同加热到 400℃,硫酸分解成亚硫酸

酞、水和氧,有机物被氧化为二氧化碳和水,其中的氨态氮与过量硫酸反应转变为硫酸铵,硫酸铵在碱性溶液中进行蒸馏使氨逸出,用硼酸溶液吸收逸出的氨,用已定值的标准盐酸液滴定吸收了氨的硼酸溶液,根据标准酸的消耗量计算氮在样品中的比值,最后再通过氧化剂把铵态氮转化为氮气。凯氏硫酸法历史久技术成熟,有着广泛的应用基础,早期的氮同位素数据大多使用该方法完成测定^[17-20];但此方法实验操作危险性较高且时间较长。随着实验技术的发展,20 世纪 90 年代后杜马斯燃烧法^[21]逐渐普及应用,其原理是将样品在高温下燃烧,燃烧过程中产生混合气体,其中杂质成分被一系列吸收剂吸收,混合气体中的氮氧化物被全部还原成分子氮。该方法省时高效操作简便,人为误差小且对环境更加友好;但该方法中实验温度及样品进样量会直接影响反应物在测试中的燃烧程度,从而影响测试数据的精度^[22]。此外,全密闭检测流程中还存在累积效应,当样品到达一定量时可能污染管路,使本底升高对下一个样品的测量值造成影响^[23]。

本文针对原油中氮含量低,碳/氮比高,直接测定原油的氮同位素组成稳定性和重复性均不理想的问题,在前人研究基础上,对原油样品进行了吸附色层法、离子交换树脂法和络合法等多种实验方法的探索与验证,对实验试剂及操作方法进行了优化,最终采用两步分离的方法逐步分离出原油中不同含氮组分,并使用杜马斯燃烧法测定了原油不同含氮组分的氮同位素分布特征,为原油氮同位素分析提供了技术与数据基础,以促进氮同位素在油气领域获得更好地应用。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

本次实验氮同位素测定使用的仪器是 Elementar 公司生产的 precisION 同位素分析仪,其 EA(vario PYRO cube)-precisION 联用同位素分析仪进样量大,适合低含量氮同位素的测定。测试中设定氧化炉反应温度为 1020℃;以高纯氮气(99.999%)作为参考标准测定氮同位素比值。

原油不同含氮组分富集与分离实验,需要准备的试剂材料主要包括:氧化铝试剂(中性,一级活度),需在 400℃ 的马弗炉中活化,在干燥器中放置冷却后用于色谱柱填柱;用类似方法准备活化硅胶试剂(200 目)和硅酸试剂。准备二氯甲烷、甲醇、甲苯、正庚烷以及改性硅胶等试剂。用三氯甲烷抽提脱脂

棉至不发荧光,晾干后置于磨口瓶中备用。

1.2 样品采集与制备

本次实验采集了海相和陆相两种不同沉积环境的原油样品。

海相原油的采样地区为塔里木盆地哈拉哈塘地区。哈拉哈塘凹陷位于塔里木盆地塔北隆起中部,属于塔北隆起的次级构造单元,其台缘带古岩溶发育较好,具有良好的储集性能,主要储层包括下奥统鹰山组、中奥陶统一间房组和上奥陶统良里塔格组^[24-25]。本次共采集3个海相原油样品,样品编号为Oil-1、Oil-2和Oil-3。

陆相原油的采样地区为鄂尔多斯盆地。鄂尔多斯盆地地处华北地台的西部,具有稳定沉降、凹陷迁移的特点,是典型的克拉通盆地。盆地南部地区下三叠统延长组具有分布面积广、含油率高、沉积厚度大、埋藏深度适中等特点,是优质油气勘探目标层^[26-27]。本次共采集3个陆相原油样品,样品编号为Oil-4、Oil-5、Oil-6。

为了更好地探讨同位素的分布特征及规律,本文研究中所采原油样品均为未遭受生物降解的正常原油。

1.3 原油不同含氮组分分离

由于原油中的含氮组分有很大一部分存在于沥青质中,常规吸附层法注重于轻烃组分的分离,忽视沥青质的回收。在本实验过程中,对于沥青质的回收除了传统的过滤沉淀外,增加了二次抽提回收,提高了沥青质的回收率,更好地保留了沥青质中的含氮组分。通过此步骤可以将原油中高含碳的饱和烃和芳香烃组分分离,并获得富含氮元素的非烃组分和沥青质组分,初步解决了直接测定时碳氮比例悬殊的测试问题。主要实验流程:将原油样品与正庚烷试剂混合,避光静置12h,沉淀并过滤沥青质,对残留的沥青质进行二次抽提回收,获得沥青质组分;用活化后的中性氧化铝紧密均匀地填充分离吸附柱,并用正庚烷进行淋洗;将混合滤液浓缩后完全填入吸附柱中,加入少量氧化铝封层。依次用正庚烷、甲苯、甲苯-乙醇(体积比1:1)混合液淋洗,分别得到饱和烃组分、芳香烃组分和非烃组分。

本文研究中对前人多种不同极性含氮组分的富集方法进行对比试验,其中吸附层法分离完全,但碱性含氮组分的回收率较低;酸抽提法虽可获得完整的碱性组分,但非碱性组分分离效果有限。因此在前人研究基础上,采用改性硅胶色谱柱的方法对不同极性含氮组分进行分离和富集。主要实验流程:将改性硅胶装入索氏抽提管,非烃组分浓缩后用少

量活化硅胶吸附,放入填充好的抽提管上部,其上再加入少量硅胶封层。用二氯甲烷进行抽提,分离非碱性含氮组分;再使用二氯甲烷和甲醇(体积比1:1)的混合溶液进行抽提,收集含碱性氮组分的盐酸盐混合液。盐酸盐混合液通过氢氧化钠溶液进行萃取、过滤后得到碱性含氮化合物。

1.4 原油氮同位素测试

本文中原油各组分氮同位素的测定均采用杜马斯燃烧法。主要实验流程:使用锡杯/银杯包裹样品,用镊子将样品包成块状或球状,确保元素分析仪的反应管填料状况良好,将包好的样品放入进样盘中依次进样测试。样品经过氧化炉中高温燃烧,将样品中的含氮组分氧化为气体形态,在载气的推动下进入还原管,全部还原为 N_2 ,被再次纯化之后经过连续流仪器,转为稳定低速流体进入同位素质谱仪,进行氮同位素测定。

在测试中需要加入无水高氯酸镁吸附阱,对燃烧后的水和二氧化碳进行吸收,避免燃烧后气体带入水和二氧化碳进入质谱仪,对仪器和测试结果造成影响;同时需每日检查吸附阱中试剂活性以确保良好的吸收效果。此外,为了降低实验样品间因累积效应造成的结果误差,在每组测试中随机增加空白样来检验样品是否有燃烧残留,避免全密闭检测中的累积效应引起管路污染,确保每个样品数据的独立性。

1.5 质量控制

为确保氮同位素测试的数据质量,测试中可以采用标准曲线校正的方法来控制系统误差。实验中选用美国USGS实验室发布的不同值域范围的Caffeine稳定氮同位素标准样品对氮同位素的测试结果进行质量监控。选用的标准样品包括USGS61(标样定值 $\delta^{15}N=-2.87\%$),USGS62(标样定值 $\delta^{15}N=+20.17\%$)和USGS63(标样定值 $\delta^{15}N=+37.83\%$)。通过对标准样品的数据分析,时刻监测实验仪器是否存在系统误差,计算得到标准样品校正曲线,可对样品测试中的系统误差进行校正。本次实验数据质量可达到标准品和样品的氮同位素不确定度均小于 $\pm 0.4\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 数据结果分析

2.1.1 标准样品

通过对USGS61、USGS62和USGS63三种标准样品氮同位素测定值的平行结果及偏差统计,如表1所示,无论是否同一测试时间,是否同一标样批

次,三种标准样品的氮同位素数据均表现出良好的稳定性和重现性,不确定度均小于 $\pm 0.4\text{‰}$ 。通过上述测试方法优化和多标样持续监控,可以确保本次实验数据的可靠性。

2.1.2 原油样品

本次实验分别对海相原油样品 Oil-1、Oil-2、Oil-3 和陆相原油样品 Oil-4、Oil-5、Oil-6 进行族组分分析,结果见表 2。无论是海相原油还是陆相原油,饱和烃的含量均超过 50%,沥青质的含量均少于 5%,主要含氮组分非烃和沥青质的含量总和均小于 20%,故直接上样测试氮同位素的效果并不好,需要先对原油进行两阶段分离的实验预处理。相比原始油样,分离后单位样品中非烃和沥青质的含氮量大幅提高,相当于对后续测试样品进行了提纯和富集。

对原油样品进行含氮组分分离后,分别测定了不同组分的氮同位素,对测试数据进行异常值剔除和标准曲线校正后,三次平行样的标准偏差可以控制在 $\pm 0.4\text{‰}$ 的范围,对比不同日期、不同批次填料管下的测试数据,实验结果都非常稳定,重现性均较好,实验结果见表 3。

通过上述实验数据可推论,本实验方法适用于不同沉积环境的原油样品,无论含氮组分含量高低均能获得稳定的氮同位素结果,初步解决了低含氮量原油无法准确测试氮同位素的问题,获得了不同含氮组分的同位素实验数据,相比单一全油样品测试数据,对地质学的指示意义更加丰富。

2.2 原油氮同位素的分布特征

通过对比分析原油不同含氮组分氮同位素分布数据,发现具有两个明显特征。

第一,不同沉积环境原油氮同位素组成具有明显的差异,无论非烃组分还是沥青质组分,海相沉积环境的原油样品氮同位素均轻于陆相原油样品。原油中的含氮组分来源于沉积有机质,沉积物氮同位素的分布特征与原油氮同位素的分布特征息息相关。目前国内外相关研究已获得共识,不同沉积环境中沉积物氮同位素的分布特征具有明显差异,因此原油中氮同位素的分布规律也与沉积物具有相似特征。陈践发等(2015)对不同沉积环境中高含氮量原油样品进行总氮测定,已发现了一致规律(图 1)^[28]。

第二,原油不同含氮组分氮同位素分布具有明显差异。无论是海相原油还是陆相原油,非烃和沥青质组分的氮同位素均存在明显差异(数据见表 3)。本次实验分离的 6 个原油样品均表现出沥青质组分氮同位素重于非烃组分的分布特征。但由于本次研究样品数量有限,对于其他区域或层位的原油样品,不同族组分氮同位素分布的规律还有待进一步研究。针对本次研究的这一差异特征,认为是由于原油中的非烃组分和沥青质组分在有机质生烃热成熟过程中形成和演化程度不同,影响其结构和含氮组成亦不同^[29-30]。

此外,不同极性含氮化合物氮同位素的分布特征也存在明显差异(图 2)。本次实验分离的 3 个原

表 1 标准样品氮同位素测定值的平行结果及偏差统计

Table 1 Parallel results and deviation statistics of nitrogen isotope values of standard samples.

检测批次	标样编号	$\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 测定值(‰)	$\delta^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 平均值(‰)	标准偏差(SD, ‰)	误差范围(‰)
第一组	USGS61	-2.64, -2.58, -2.94, -2.88, -2.61, -2.79	-2.73	0.2	± 0.3
第二组	USGS61	-2.82, -2.75, -2.81, -2.99, -2.93, -2.77	-2.85	0.1	± 0.2
第一组	USGS62	19.53, 19.97, 19.75, 20.03, 20.08, 19.79	19.86	0.3	± 0.1
第二组	USGS62	20.15, 19.60, 19.68, 20.24, 19.57, 20.04	19.88	0.4	± 0.2
第一组	USGS63	37.99, 37.76, 37.69, 38.05, 38.12, 38.00	37.94	0.2	± 0.3
第二组	USGS63	37.62, 37.66, 37.60, 37.54, 37.49, 37.88	37.63	0.1	± 0.2

表 2 原油样品的组分含量分布

Table 2 Content distribution of components in crude oil samples.

样品环境	样品编号	饱和烃(%)	芳烃(%)	非烃(%)	沥青质(%)
海相原油	Oil-1	82.71	12.34	4.13	0.82
	Oil-2	73.58	22.66	2.75	1.01
	Oil-3	63.16	27.81	5.04	3.99
陆相	Oil-4	72.16	15.70	9.33	2.81
	Oil-5	69.77	14.17	13.61	2.45
	Oil-6	71.04	13.99	11.89	3.08

表 3 原油样品氮同位素测定值的平行结果及偏差统计

Table 3 Parallel results and deviation statistics of nitrogen isotope values of crude oil samples.

样品编号	沥青质 $\delta^{15}\text{N}$					非烃 $\delta^{15}\text{N}$				
	测试值 (%)	校正值 (%)	平均值 (%)	标准偏差 (%)	误差范围 (%)	测试值 (%)	校正值 (%)	平均值 (%)	标准偏差 (%)	误差范围 (%)
Oil-1	3.2	3.2	3.0	0.2	± 0.4	1.7	1.8	2.1	0.3	± 0.4
	2.9	3.0				2.2	2.3			
	2.8	2.8				1.9	2.1			
Oil-2	5.2	5.1	5.5	0.4	± 0.4	2.8	2.8	3.0	0.2	± 0.2
	5.7	5.6				3.2	3.1			
	5.8	5.8				3.1	3.0			
Oil-3	4.7	4.8	5.0	0.2	± 0.3	3.3	3.4	3.3	0.2	± 0.3
	4.9	4.9				3.5	3.5			
	5.4	5.2				3.1	3.2			
Oil-4	8.3	8.3	8.5	0.2	± 0.2	5.5	5.6	5.4	0.2	± 0.4
	8.6	8.5				5.1	5.3			
	8.8	8.7				5.2	5.2			
Oil-5	7.3	7.3	7.4	0.1	± 0.2	3.5	3.6	3.8	0.2	± 0.4
	7.6	7.4				4.0	4.0			
	7.7	7.5				3.6	3.7			
Oil-6	9.1	9.3	9.4	0.1	± 0.2	4.5	4.5	4.7	0.2	± 0.4
	9.6	9.4				4.8	4.9			
	9.4	9.5				4.8	4.8			

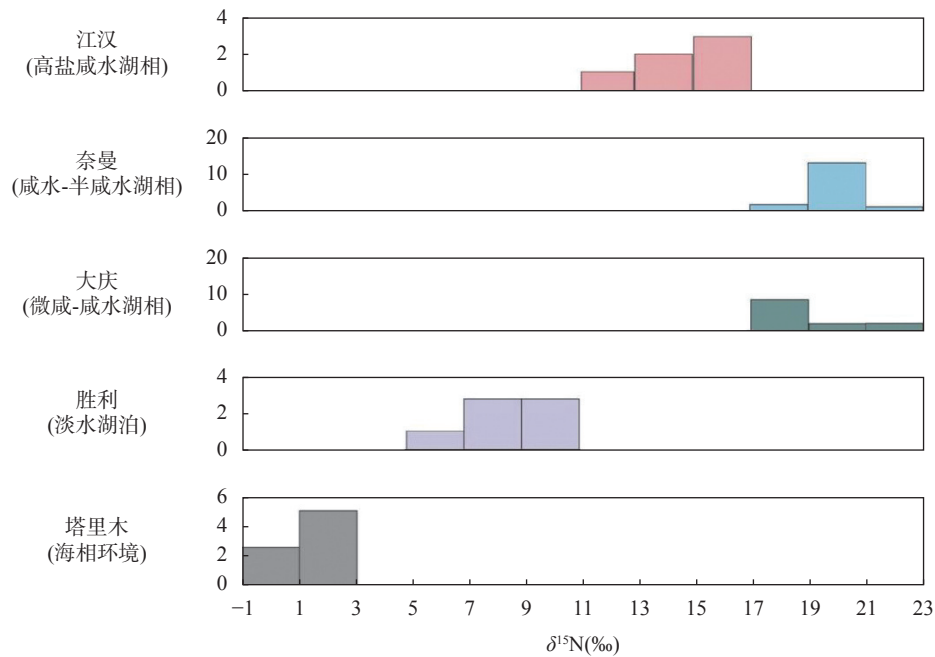


图1 不同沉积环境原油氮同位素的分布特征(陈践发等, 2015^[28])

Fig. 1 Nitrogen isotope distribution characteristics of crude oil in different sedimentary environments (Chen, et al, 2015^[28]).

油样品均表现出碱性含氮化合物氮同位素偏轻, 非碱性含氮化合物氮同位素偏重, 而非烃氮同位素居中的分布特征。Oldenburg 等(2007)^[31]分析了辽河油田原油, 其中碱性含氮组分的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 4.1‰~5.8‰, 中性含氮组分的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 10.6‰~

12.2‰, 高级性含氮组分的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 9.0‰~11.3‰。总体而言, 具有非碱性含氮化合物氮同位素较重的分布特点, 本次实验分离后的测试结果与此一致。

2.3 原油氮同位素分布的影响因素

相比于烃源岩, 原油中含氮组分形成经历的时

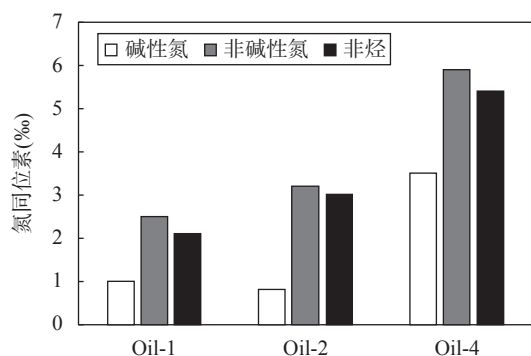


图2 不同极性含氮化合物组分氮同位素的分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of nitrogen isotopes in different polar nitrogenous compounds.

间更长,演化流程更复杂,因此其氮同位素的影响因素也更多。根据油气生成演化的规律,在不同演化阶段各种因素均有可能对氮同位素分布造成影响。

首先在有机质沉积和成岩演化阶段,母质类型和沉积环境将影响同位素的分布特征^[32-33]。由藻类和浮游植物供给为主的沉积有机质比由大量高等植物输入为主的有机质更适合反映沉积水体中氮的反应^[34-35]。同时,陆源环境比海洋系统更加复杂多变,因此陆源有机质氮同位素的分布范围也更广。地质历史时期中沉积环境的变化,可能影响大气含氮量、水体氧化还原条件等,从而影响氮的循环路径,引起了不同程度的同位素分馏,造成氮同位素分布特征的改变^[32,36]。

在有机质生烃和运移阶段,热演化作用和流体运移也可能影响同位素的分布特征,但目前国内外相关实验研究尚无一致结论。由热演化作用引起的氮含量和同位素的变化主要通过实验室模拟来评估,或通过对油藏沉积物的分析来推断^[37-38]。一系列热成熟相关实验研究表明氮含量随温度及有机质类型的变化而发生复杂变化,干酪根中部分氮可以抵御深成成因的降解,而且大部分的氮损失是在较高的热成熟度下发生的。原油运移过程中与各种流体的

相互作用会引起流体间的氮交换,不同流体中含氮化合物的来源和类型可以影响原油中氮化物的同位素特征^[39-41]。盆地内流体交换可能引起不同氮源或不同区域的氮同位素分布均质化,从而削弱了原始沉积演化、母质类型和古沉积环境引起的氮同位素的变化^[37]。此外,在油气聚集成藏后,微生物活动和油气的二次运移也可能引起含氮化合物和同位素分布的变化。

3 结论

本研究通过两阶段分离的前处理的方法,依次分离出原油中非烃和沥青质组分,并在非烃组分中分离出碱性氮和中性氮组分,利用杜马斯燃烧法对各组分进行了氮同位素测定。原油不同含氮组分氮同位素的实验数据不确定度均小于 $\pm 0.4\%$,数据重复性和稳定性均较好。初步解决了原油样品因碳氮比悬殊无法准确获得稳定氮同位素数据的现状,并且获得了更加丰富且可靠的数据资料。通过对塔里木盆地哈拉哈塘地区海相原油和鄂尔多斯盆地陆相原油样品进行分离和测定,结果表明:原油氮同位素组成与沉积有机质氮同位素分布特征类似,不同沉积环境的原油样品氮同位素分布具有明显差异;此外原油不同族组分及不同极性含氮化合物氮同位素的分布特征亦存在明显差异。

原油是重要的化石能源,是国民经济和社会发展中必不可少的基础材料及战略物资。氮同位素的分布特征在古气候、古环境、古沉积及演化特征方面具有重要的表征意义。原油氮同位素与常规地球化学参数相比,对环境变化的灵敏度更高、指示性更强,因此通过本方法获得原油不同含氮组分及其同位素的分布特征,对于古环境演化研究、油气源判识和精细对比均具有较大的应用潜力。今后,原油含氮组分的分离和氮同位素分析测试还需要进一步细化,建立更稳定、更准确、更高效、更简洁的测试方法。

Determination Methods and Distribution Characteristics of Nitrogen Isotopes in Different Nitrogenous Components of Crude Oil

LI Min^{1,2}, QIN Jing¹, BAI Yang³, HE Chen⁴, XU Xuemin¹, CHEN Jianfa^{3*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

3. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

4. College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Determination of the distribution characteristics of nitrogen isotopes in different nitrogen-bearing fractions of crude oil using a two-stage separation and Dumas combustion.
- (2) Multiple standard samples were used for quality control of experimental data, and the nitrogen isotope uncertainty of each component of the crude oil was less than $\pm 0.4\%$.
- (3) For crude oil samples from different depositional environments, there were significant differences and regularity in the distribution characteristics of the nitrogen isotopes of the different nitrogen-bearing fractions.

ABSTRACT

BACKGROUND: The distribution of nitrogen isotopes has important significance in paleoclimate, paleosedimentary and evolutionary characteristics. Nitrogen is one of the important heteroatomic elements in crude oil. The nitrogen content of crude oil is generally 0.1% to 2%, mainly in the non-hydrocarbon and asphaltene fractions, and can be divided into basic and non-basic nitrogenous fractions according to polarity. Due to the high carbon/nitrogen ratio of crude oils, accurate nitrogen isotope analysis results cannot be obtained from direct testing for most crude oils. As a result, the research on nitrogen isotopes in crude oil has been developed slowly, and the available data are few, while not being well applied in practice.

OBJECTIVES: To determine the nitrogen isotopic distribution characteristics of different nitrogen-containing components in crude oil, and to address the problem of low nitrogen content in crude oil, which makes the direct determination of nitrogen isotopes less stable and reproducible.

METHODS: A two-stage separation pre-treatment method was utilized to successively separate the non-hydrocarbon and asphaltene fractions of crude oil, and the basic and neutral nitrogen fractions were separated from the non-hydrocarbon fraction. The characteristics of nitrogen isotope distribution in different nitrogenous components of crude oil were determined by the Dumas combustion method. Multiple stable nitrogen isotope standards (USGS61, USGS62, USGS63) were selected for quality control of nitrogen isotope results.

RESULTS: The nitrogen isotope data obtained by this method for each component of crude oil were of good quality, with the uncertainties less than $\pm 0.4\%$. By separating and measuring crude oil samples from marine and continental sedimentary environments, the results showed that the nitrogen isotope of crude oil samples in continental sedimentary environment was heavier than that in a marine sedimentary environment. The distribution of nitrogen isotopes of asphaltene fractions was heavier than that of non-hydrocarbon fractions. The distribution

characteristics of the nitrogen isotopes of the different polar nitrogen-containing compounds also differed significantly.

CONCLUSIONS: The technical dilemma that crude oil samples cannot accurately produce stable nitrogen isotopes due to the disparity in carbon to nitrogen ratios is solved and technical support for the practical application of a crude oil nitrogen isotope index is also obtained.

KEY WORDS: crude oil; nitrogen isotopes; nitrogenous components; Dumas combustion method

参考文献

- [1] 徐雁前,张同伟.沉积物中有机氮的研究[J].*天然气地球科学*,1996,7(4):34-41.
Xu Y Q, Zhang T W. Study on organic nitrogen in sediments[J]. *Natural Gas Geoscience*, 1996, 7(4): 34-41.
- [2] 任飞.石油中的氮化合物[J].*广东化工*,2006,33(8):38-40.
Ren F. Nitrogen compounds in petroleum[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2006, 33(8): 38-40.
- [3] Patience R L, Baxby M, Bartle K D, et al. The functionality of organic nitrogen in some recent sediments from the Peru upwelling region[J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 18(2): 161-169.
- [4] Li M, Larter S, Stoddart D, et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: Derivation of migration-related geochemical parameters[M]. London: Geological Society, 1995: 103-123.
- [5] 韩晓昱,马波,凌凤香,等.原油中含氮化合物的分离富集及鉴定方法[J].*石油与天然气化工*,2006,35(2):145-148.
Han X Y, Ma B, Ling F X, et al. Advances in separation and quantification of nitrogen-containing compounds in crude oil[J]. *Chemical Engineering of Oil Gas*, 2006, 35(2): 145-148.
- [6] Schiller J E, Mathiason D R. Separation method for coal-derived solids and heavy liquids[J]. *Analytical Chemistry*, 1977, 49(8): 1225-1228.
- [7] Later D W, Lee M L, Bartle K D, et al. Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels[J]. *Analytical Chemistry*, 1981, 53(11): 1612-1620.
- [8] 李素梅,张爱云,王铁冠,等.含氮化合物的实验方法初步评价[J].*地球化学*,1999,28(4):397-404.
Li S M, Zhang A Y, Wang T G, et al. Evaluation of isolation schemes of nitrogenous compounds[J]. *Geochimica*, 1999, 28(4): 397-404.
- [9] 李素梅,张爱云,王铁冠,等.原油中吡咯类化合物的分离方法研究[J].*石油实验地质*,1999,21(3):278-282.
Li S M, Zhang A Y, Wang T G, et al. Separation methods of pyrrolic compounds in crude oil[J]. *Experimental Petroleum Geology*, 1999, 21(3): 278-282.
- [10] 谢颖,鲍晓军,谭华平,等.有机酸脱除基础油中碱性氮化物的研究[J].*润滑油*,2000,15(4):52-54.
Xie Y, Bao X J, Tan H P, et al. Study on the removal of basic nitrogen compounds from lube base oil by organic acid[J]. *Lubricating Oil*, 2000, 15(4): 52-54.
- [11] 郭文玲,李萍,张起凯,等.微波辐射络合萃取精制催化裂化柴油[J].*石油与天然气化工*,2006,35(6):447-449,416-417.
Guo W L, Li P, Zhang Q K, et al. Complexation extraction using microwave radiation[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2006, 35(6): 447-449, 416-417.
- [12] McKay J F, Amend P J, Harnsberge P L. Composition of petroleum heavy ends 2. Chromatography of compound types in petroleum >675°C residues[J]. *Fuel*, 1981, 60(1): 17-26.
- [13] 张胜,杨秋水,李似欣.络合法分离页岩油中的含氮化合物[J].*石油大学学报(自然科学版)*,1996,20(S1):77-80.
Zhang S, Yang Q S, Li S X. Separation of nitrogen compounds from shale oil by complexation method[J]. *Journal of the University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 1996, 20(S1): 77-80.
- [14] 黄克明,江绿深,朱永飞.络合反应法脱除润滑油中的碱性氮化物[J].*润滑油*,1999,14(5):49-50.
Huang K M, Jiang L S, Zhu Y F. Removing basic nitrogen compounds from lube oil by complexation[J]. *Lubricating Oil*, 1999, 14(5): 49-50.
- [15] 陈明珠,吴艳萍,周文勇,等.润滑油基础油中含氮化合物的分离[J].*石油学报(石油加工)*,1996,12(2):61-68.
Chen Y Z, Wu Y P, Zhou W Y, et al. Separation of nitrogen compounds from lube base oils[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1996, 12(2): 61-68.
- [16] 李德生.凯氏定氮应用领域评议[J].*计量与测试技术*,

- 2009, 36(10): 15,17.
- Li D S. Appraisal based on applied field of Kjeldahl determination[J]. *Metrology & Measurement Technique*, 2009, 36(10): 15,17.
- [17] Hoering T C, Moore H E. The isotopic composition of the nitrogen in natural gases and associated crude oils[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1960, 82(13): 225–232.
- [18] Wada E, Kadonaga T, Matsuo S. ^{15}N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assessment of denitrification from isotopic viewpoint[J]. *Geochemical Journal*, 1975, 9(3): 139–148.
- [19] Delwiche C C, Steyn P L. Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 1970, 4(11): 929–935.
- [20] 陈传平, 梅博文, 曹亚澄. 原油氮同位素样品制备及其比值分析[J]. *分析化学*, 2002, 30(5): 640.
- Chen C P, Mei B W, Cao Y C. Crude oil nitrogen isotope sample preparation and ratio analysis[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, 30(5): 640.
- [21] 范志影, 周陈维. 杜马斯燃烧定氮法在农产品品质检测中的应用[J]. *现代科学仪器*, 2006(1): 45–46.
- Fan Z Y, Zhou C W. Application of Dumas combustion method for nitrogen analysis on agricultural products[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006(1): 45–46.
- [22] 徐丽, 邢蓝田, 王鑫, 等. 元素分析仪-同位素比值质谱测量碳氮同位素比值最佳反应温度和进样量的确定[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(1): 15–20.
- Xu L, Xing L T, Wang X, et al. Study on the optimal reaction temperature and sampling weight for measurement of carbon and nitrogen isotope ratio by elemental analysis-isotope ratio mass spectrometer[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(1): 15–20.
- [23] 王旭, 张福松, 丁仲礼. EA-Conflo-IRMS联机系统的燃烧转化率漂移及其对氮、碳同位素比值测定的影响[J]. *质谱学报*, 2006, 27(2): 104–109.
- Wang X, Zhang F S, Ding Z L. Changes in the combustion transformation capability of EA-Conflo-IRMS and their impacts on nitrogen and carbon isotope ratio measurement[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2006, 27(2): 104–109.
- [24] 朱光有, 刘星旺, 朱永峰, 等. 塔里木盆地哈拉哈塘地区复杂油气藏特征及其成藏机制[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2013, 32(2): 231–242.
- Zhu G Y, Liu X W, Zhu Y F, et al. The characteristics and the accumulation mechanism of complex reservoirs in the Hanilcatam area, Tarim Basin[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2013, 32(2): 231–242.
- [25] 倪新锋, 张丽娟, 沈安江, 等. 塔里木盆地英买力—哈拉哈塘地区奥陶系碳酸盐岩岩溶型储层特征及成因[J]. *沉积学报*, 2011, 29(3): 465–474.
- Ni X F, Zhang L J, Zhu A J, et al. Characteristics and genesis of Ordovician carbonate karst reservoir in Yingmaili—Halihatang area, Tarim Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2011, 29(3): 465–474.
- [26] 付金华, 郭雯, 李士祥, 等. 鄂尔多斯盆地长7段多类型页岩油特征及勘探潜力[J]. *天然气地球科学*, 2021, 32(12): 1749–1761.
- Fu J H, Guo W, Li S X, et al. Characteristics and exploration potential of multi-type shale oil in the 7th Member of Yanchang Formation, Ordos Basin[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2021, 32(12): 1749–1761.
- [27] 付锁堂, 付金华, 牛小兵, 等. 庆城油田成藏条件及勘探开发关键技术[J]. *石油学报*, 2020, 41(7): 777–795.
- Fu S T, Fu J H, Niu X B, et al. Accumulation conditions and key exploration and development technologies in Qingcheng oil field[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2020, 41(7): 777–795.
- [28] 陈践发, 徐学敏, 师生宝. 不同沉积环境下原油氮同位素的地球化学特征[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2015, 39(5): 1–6.
- Chen J F, Xu X M, Shi S B. Geochemical characteristics of nitrogen isotope of crude oils in different depositional environments[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2015, 39(5): 1–6.
- [29] 徐学敏, 陈践发, 师生宝, 等. 原油不同极性含氮化合物的氮同位素组成特征[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2017, 36(1): 150–153.
- Xu X M, Chen J F, Shi S B, et al. Nitrogen isotope distribution characteristics of different polar nitrogen compounds in crude oil[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2017, 36(1): 150–153.
- [30] 王艺繁. 塔里木台盆地深层原油的碳氮同位素地球化学特征及意义[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- Wang Y F. Application of nitrogen and carbon isotope as proxies for oil source: A research into deep crude oil in the Tarim Basin, NW China[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2018.
- [31] Oldenburg T B P, Larter S R, Huang H. Nitrogen isotope systematics of petroleum fractions of differing polarity-neutral versus basic compounds[J]. *Organic Geochemistry*, 2007, 38(10): 1789–1794.
- [32] Stüeken E E, Kipp M A, Koehler M C, et al. The evolution of Earth's biogeochemical nitrogen cycle[J]. *Earth—Science Reviews*, 2016, 160: 220–239.
- [33] Riddle B, Fox J, Mahoney D T, et al. Considerations on the use of carbon and nitrogen isotopic ratios for sediment fingerprinting[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 817: 152640.

- [34] Li M, Luo Q Y, Chen J F, et al. Redox conditions and nitrogen cycling in the late Ordovician Yangtze Sea (South China) [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2021, 567: 110305.
- [35] Sigman D M. Nitrogen isotopes in the ocean[M]//*Encyclopedia of Ocean Sciences (The 3rd edition)*, 2019: 263–278.
- [36] Zerkle A L, Mikhail S. The geobiological nitrogen cycle: From microbes to the mantle[J]. *Geobiology*, 2017, 15(3): 343–352.
- [37] Schimmelmann A, Lis G P. Nitrogen isotopic exchange during maturation of organic matter[J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41(1): 63–70.
- [38] Rivera K T, Puckette J, Quan T M. Evaluation of redox *versus* thermal maturity controls on $\delta^{15}\text{N}$ in organic rich shales: A case study of the Woodford Shale, Anadarko Basin, Oklahoma, USA [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 83-84: 127–139.
- [39] Williams L B, Ferrell R E, Hutcheon I, et al. Nitrogen isotope geochemistry of organic matter and minerals during diagenesis and hydrocarbon migration[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(4): 765–779.
- [40] Krooss B M, Friberg L, Gensterblum Y, et al. Investigation of the pyrolytic liberation of molecular nitrogen from Palaeozoic sedimentary rocks[J]. *International Journal of Earth Sciences*, 2005, 94(5-6): 1023–1038.
- [41] Xie P, Dai S, Hower J C, et al. Nitrogen isotopic compositions in NH_4^+ -mineral-bearing coal: Origin and isotope fractionation[J]. *Chemical Geology*, 2021, 559: 119946.