

塔里木盆地群 4井原油吡咯类含氮化合物地球化学研究

刘洛夫

(石油大学,北京 102200)

提 要 在塔里木盆地群 4井原油中成功地分离并检测出丰富的吡咯类含氮化合物—链基咔唑类,而链基苯并吡唑和链基二苯并吡唑则未被发现。链基咔唑中以二甲基咔唑、C₃- 咔唑和 C₄- 咔唑为主。在甲基咔唑和二甲基咔唑中又鉴别出多个异构体。甲基咔唑中 G2 G3含量相当,而二甲基咔唑中 G3占优势。在我国,原油含氮化合物研究刚刚起步。实践证明,该类化合物是研究油气运移的可靠的、专属性强标志化合物。通过本研究,我们认为群 4井原油已经历了长距离的运移。

关键词 塔里木盆地 吡咯类含氮化合物 油气运移

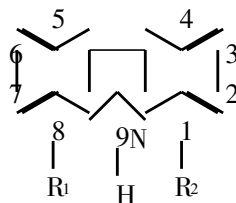
分类号 P 618.130.1

第一作者简介 刘洛夫 男 37岁 副教授 有机地球化学

石油含氮化合物分布在石油运移研究中的应用是一项开创性的工作,同时也是石油非烃地球化学研究的最新进展,正引起国内外有机地球化学界的浓厚兴趣。目前国外一些学者作过一些该方面的工作,并取得了新的认识,而国内在这方面的研究刚刚起步。

极性杂环含氮化合物的极性来自环上的氮原子,它有一对孤对电子,极易形成氢键而与周围介质(如石油中其它组分、运移通道的围岩外表等)发生吸附作用。随着运移距离的增大,原油中这类极性化合物的含量不断减小,通过分馏作用,形成运移后石油极性杂环化合物的特殊分布形式(地质层析效应)。

咔唑类是中性的吡咯含氮化合物,它们的 1~ 8号碳位都可被烷基取代(图 1)。根据 1, 8碳位的取代情况,烷基咔唑可分为三类:第一类(G1), 1, 8位氢原子全部被烷基取代, N-H全屏蔽;第二类(G2), 1, 8位上任一氢原子被烷基取代, N-H部分屏蔽;第三类(G3), 1, 8位氢原子均未取代, N-H裸露。G1的极性小,与周围媒介作用小,运移相对较快,随运移距离增大,在原油中的相对含量应该增大。而 G3由于 N-H全暴露,与周围媒介特别是围岩表面作用强,因此其运移速度最慢,随运移距离增大,在原油中的相对含量应当减小。G2则居中^[1]。



- G1. 吡咯氢原子全屏蔽, R1, R2= C_nH_{2n+ 1} (n≥ 1)
- G2. 吡咯氢原子部分屏蔽, R1= H, R2= C_nH_{2n+ 1} 或 R2= H, R1= C_nH_{2n+ 1} (n≥ 1)
- G3. 吡咯氢原子裸露, R1= R2= H

图 1 咔唑类化合物结构图

Fig. 1 Chemical structures of carbazole compounds

继首次报导了塔里木盆地原油吡唑类化合物后^[2],此次我们详细讨论该盆地西南坳陷群 4井原油吡唑类化合物的组成及其分布特征。

1 样 品

所分析、研究的油样采自塔里木盆地西南坳陷群 4井石炭系巴楚组东河砂岩段储层中,采样深度为 4 857. 88~ 4 890 m。

2 实 验

油样的分离、分析流程见图 2

气相色谱质谱分析 Finnigan MAT 公司

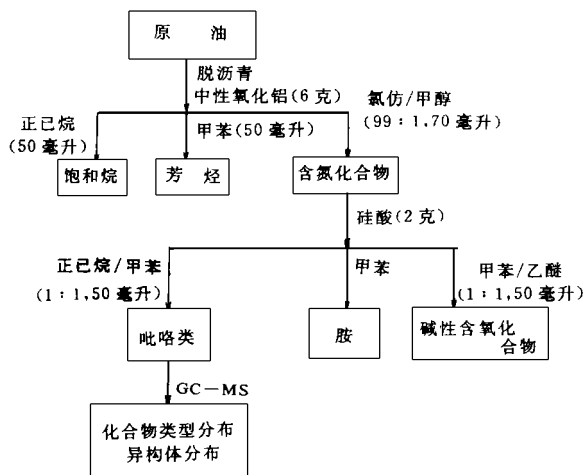


图 2 样品的分离、分析流程图

Fig. 2 Procedure of fractionations and analyses of the samples studied

SSQ700型色谱-质谱分析仪。色谱柱为 DB5 MS 25m \times 0.25 mm 石英毛细管柱。载气为氦气,柱前压 8 Psi,分流比 30:1,进样量 0.5 μ l,汽化温度 290 $^{\circ}$ C,传输线温度 300 $^{\circ}$ C,柱温 90 $^{\circ}$ C~300 $^{\circ}$ C,以 3.5 $^{\circ}$ C/分的速度升温。质谱电离方式 EI,离子源温度 150 $^{\circ}$ C,电子能量 70 eV,发射电流 400 μ A,电子倍增器电压 1400 V,质量范围 40~400 amu,扫描时间 1秒。

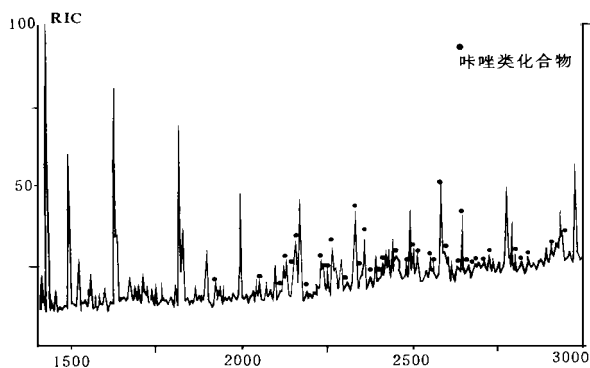


图 3 群 4井油样吡咯类馏分的 RIC图

Fig. 3 RIC of the carbazole fraction of the Qun-4 well oil

3 结果与讨论

分析结果(图 3 图 4 图 5)表明,群 4井原油含有丰富的吡咯类化合物。表 1列出了这些化合物的分布。在该油样中共有吡咯、甲基吡咯、乙基吡咯、二

甲基吡咯 C₃-吡咯 C₄-吡咯 C₅-吡咯 C₆-吡咯和 C₇-

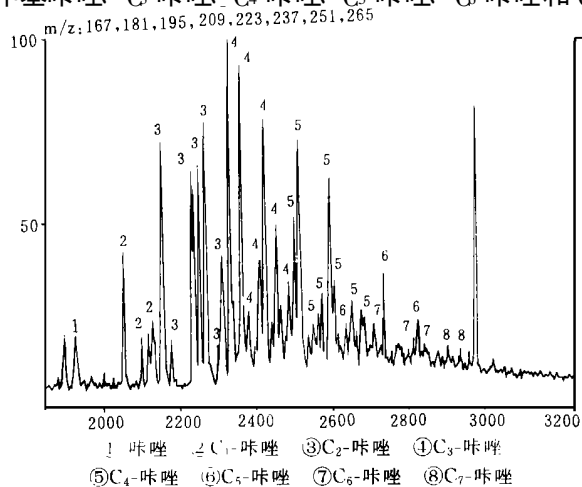
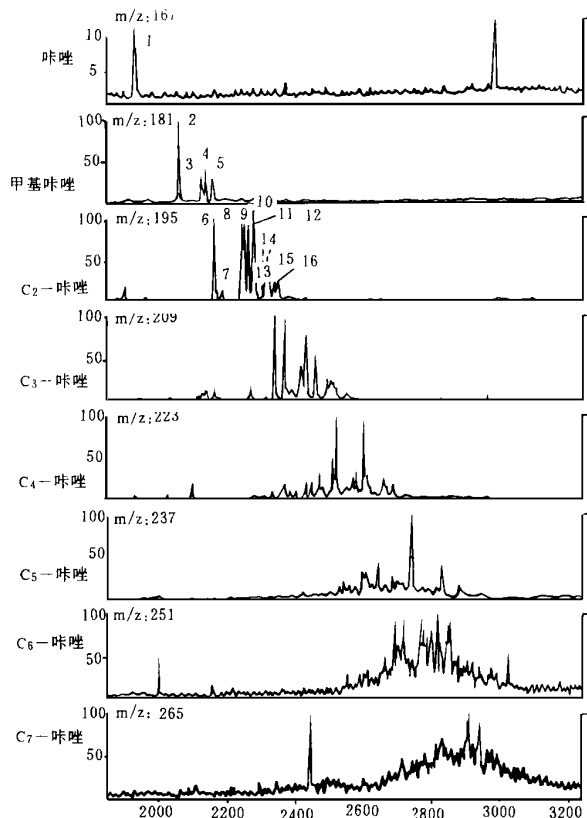


图 4 群 4井油样吡咯类馏分的 M/Z 167, 181, 195, 209, 223, 251, 265质量色谱图

Fig. 4 The mass chromatogram of m/z 167, 181, 195, 209, 223, 251 and 265 of the carbazole fraction of the Qun-4 well oil



1. 吡咯 2. 1-甲基吡咯 3. 3-甲基吡咯 4. 2-甲基吡咯 5. 4-甲基吡咯 6. 1,8-二甲基吡咯 7. 1-乙基吡咯 8. 1,4-二甲基吡咯 9. 1,5-二甲基吡咯 10. 3,6-二甲基吡咯 11. 2,6-二甲基吡咯 12. 2,7-二甲基吡咯 13. 1,2-二甲基吡咯 14. 3,5-二甲基吡咯 15. 2,4-二甲基吡咯 16. 2,5-二甲基吡咯+ C₃吡咯

图 5 群 4井原油链基吡咯化合物质量色谱图

Fig. 5 Mass chromatograms of the alkylcarbazole compounds in the Qun-4 well oil

表 1 塔里木盆地群 4 井原油链基咔唑化合物组成

Table 1 Compositions of alkylcarbazoles in the Qun-4 well oil from the Tarim basin

峰号*	化合物	含量 %**	结构类型	G ₁ *** (%)	G ₂ (%)	G ₃ (%)	C ₃ /C ₂
1	咔唑	1	G3				0.81
2	1-甲基咔唑	3	G2		50	50	
3	3-甲基咔唑	1	G3				
4	2-甲基咔唑	1	G3				
5	4-甲基咔唑	1	G3				
6	1,8-二甲基咔唑	5	G1	14			
7	1-乙基咔唑	1	G2				
8	1,4-二甲基咔唑	5	G2				
9	1,5-二甲基咔唑	4	G2				
10	3,6-二甲基咔唑	5	G3				
11	2,6-二甲基咔唑	5	G3				
12	2,7-二甲基咔唑	5	G3				
13	1,2-二甲基咔唑	1	G2				
14	3,5-二甲基咔唑	3	G3				
15	2,4-二甲基咔唑	1	G3				
16	2,5-二甲基咔唑 + C ₃ 咔唑	1	G3				
	C ₃ 咔唑	29					
	C ₄ 咔唑	21					
	C ₅ 咔唑	4					
	C ₆ 咔唑	2					
	C ₇ 咔唑	1					

* 峰号见图 5 ** 占表中所列化合物的百分数

*** G₁, G₂和 G₃的总和为 100%

咔唑等系列被检测到。其中的甲基咔唑有 1-甲基咔唑、3-甲基咔唑、2-甲基咔唑和 4-甲基咔唑。乙基咔唑为 1-乙基咔唑。二甲基咔唑中有 1,8-二甲基咔唑、1,4-二甲基咔唑、1,5-二甲基咔唑、3,6-二甲基咔唑、2,6-二甲基咔唑、2,7-二甲基咔唑、1,2-二甲基咔唑、3,5-二甲基咔唑、2,4-二甲基咔唑和 2,5-二甲基咔唑十个异构体。二甲基咔唑的含量最大,为 36%。C₃咔唑和 C₄咔唑的次之,分别为 29%和 21%。其它依次为甲基咔唑、C₅咔唑、C₆咔唑、C₇咔唑和咔唑,其含量分别为 6%、4%、2%、1%和 1%。二甲基咔唑中,1,8-二甲基咔唑、1,4-二甲基咔唑、3,6-二甲基咔唑、2,6-二甲基咔唑和 2,7-二甲基咔唑的含量相对较大,均为 5%。甲基咔唑中 1-甲基

咔唑异构体的含量相对较大,为 3%,其它三个异构体的含量均为 1%(表 1)。甲基咔唑中的 G₂和 G₃结构类型化合物的含量相等,各占 50%。而在二甲基咔唑中,G₃占优势,为 55%,G₂为 3%,G₁含量较小,仅 14%。油样中的 C₃咔唑/C₂咔唑比值为 0.81(表 1)。含量较大的五个系列的化合物质谱图见图 6。

链基苯并咔唑和链基二苯并咔唑没有在群 4 井原油样品中被发现。

根据国外学者的研究^[3]和我们对塔里木盆地研究的先期成果^[2]可知,石油含氮化合物的分布受有机相、沉积环境及成熟度等的影响较小,而初次运移和二次运移则是关键的控制因素。因此,咔唑类化合物是有效的、专属性强的油气运移指标。群 4 井原油中苯并咔唑和二苯并咔唑的含量极低以至不能被检测的事实可能表明,该井原油已经历了长距离的运移,致使分子较大的苯并咔唑和二苯并咔唑在运移通道中大量损失链基咔唑/(链基咔唑+链基苯并咔唑)比值为 1。加拿大地质调查所的黎茂稳博士分析了来自我国辽河油田的已被证实经历了长距离运移的油样^[3],结果是样品中仍含有较高含量(13%)的二苯并咔唑、苯并咔唑的含量更高,为 41%。由此可见,群 4 井原油的运移距离可能更远。结合本区其它井的含氮化合物和原油含硫芳烃^[4]的分析资料,我们用 G₁、G₂、G₃的相对含量、C₃咔唑/C₂咔唑比值和链基咔唑/(链基咔唑+链基苯并咔唑)比值等参数详细研究了塔西南的油气运移(在另两篇文章中分别论述),认为该区的油气确经历了长距离运移,油源为下古生界奥陶系而不是石炭系自生自储的油气。并且,从奥陶系经断裂向上运移至石炭系的油气顺层侧向向东二次运移,在储层中从群 5 井区运移至群 4 井区。这一认识与本区的石油地质资料吻合。

4 结 语

咔唑类化合物的成功分离、分析给油气运移研究提供了新的方法和手段,也为石油地球化学研究开辟了新的领域,特别是对研究象塔里木这样具有多期生油、多期运移、多期聚集、多期破坏的含油气盆地的油气运移显得尤为重要。群 4 井位于塔里木盆地西南坳陷的北斜坡,该井原油含有丰富的链基咔唑类化合物,而链基苯并咔唑和链基二苯并咔唑则没有被检测到。链基咔唑中以二甲基咔唑的含量最大,C₃咔唑和 C₄咔唑的次之。在甲基咔唑和二

基吡啶中又检测出多个异构体。甲基吡啶中的 G2 井原油的吡啶类化合物的分布特征,我们认为,该井 G3 含量相等,二甲基吡啶中则 G3 占优势。根据群 4 原油已经历了长距离的运移。

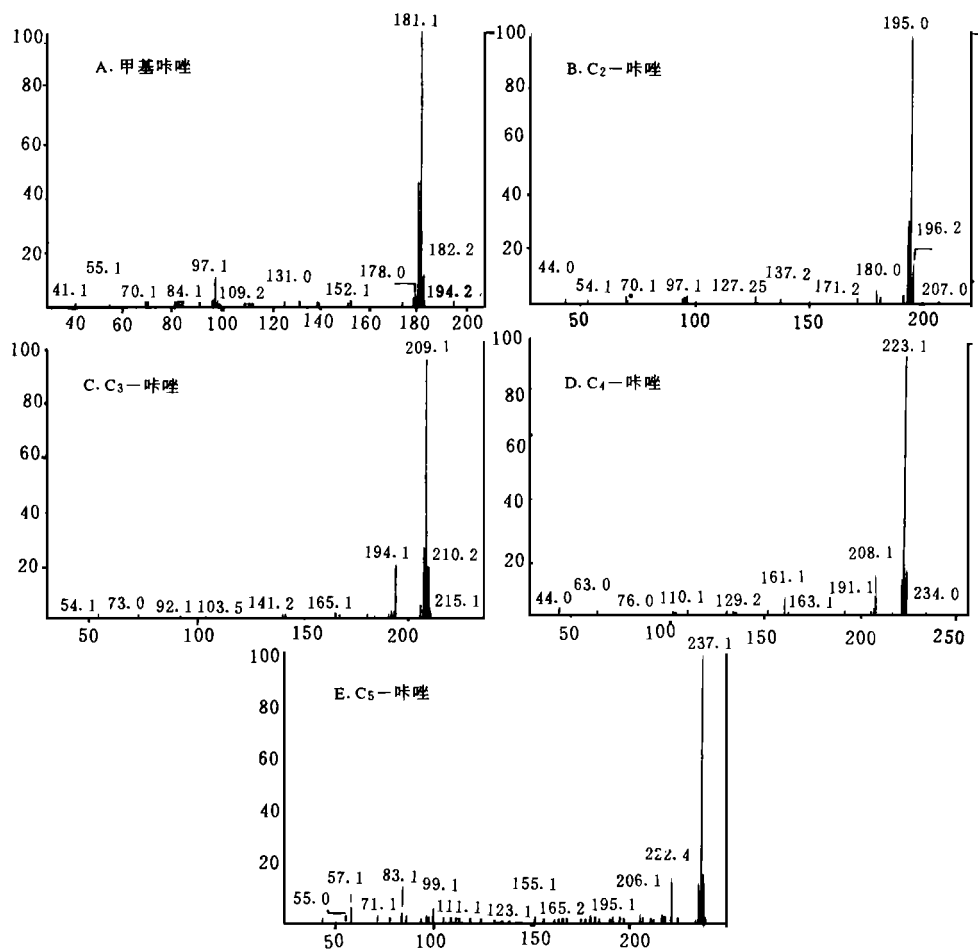


图 6 吡啶化合物质谱图

Fig. 6 Mass spectra of carbazole compounds

参 考 文 献

- [1] 刘洛夫,徐新德.含氮化合物与石油运移研究.勘探家,1996,(2): 33-37.
- [2] 刘洛夫,徐新德,毛东风,于会娟.吡啶类化合物在油气运移研究中的应用初探.科学通报,1997,42(4): 420-423.
- [3] Li M, Larter S R, STODDART D, Bjorøy M. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration

derivation of migration-related geochemical parameters. In Cubitt J M, England W A eds. The Geochemistry of reservoirs. Geological Society Special Publication 1995, 86 103-123.

- [4] 刘洛夫,王伟华,徐新德,毛东风.塔里木盆地群 5 井原油芳烃地球化学研究.沉积学报,1996, 4(2): 47-55.

(Abstract Continued on page 191)