

# 原油中吡咯类化合物的地球化学特征及其意义

李素梅 王铁冠 张爱云 郭绍辉 张水昌

**摘要** 本文分析了塔里木盆地轮南海相、松辽盆地新站淡水湖相、朝阳沟—长春岭淡水—半咸水相、柴达木盆地尕斯库勒盐湖相原油中吡咯类化合物的分布特征,发现不同成因类型原油中吡咯类含氮化合物的丰度与相对分布有着显著的差异。文中进一步探讨了沉积环境、成熟度、母源、运移作用对该类化合物的可能控制作用。结果表明原油中吡咯类化合物的丰度与相对分布可能受控于多种地球化学因素,运移分馏作用与沉积环境可能是控制该类化合物的主要因素。成熟度、原始生源对该类化合物也有一定的影响。非烃中吡咯类含氮水合物在指示油气运移方向、指相以及成熟度方面有着潜在地球化学意义。

**关键词** 吡咯类化合物 沉积环境 成熟度 生源母质 运移效应

**中图分类号** P618.13 **文献标识码** A

## Geochemistry Characteristics and Significance of the Pyrrolic Compounds in Petroleum

LI Su-mei<sup>1</sup> WANG Tie-guan<sup>1</sup> ZHANG Ai-yun<sup>2</sup>

GUO Sao-hui<sup>1</sup> ZHANG Shui-Chang<sup>3</sup>

1(University of Petroleum,Beijing ChangPing 102200) 2(China University of

Geosciences,Beijing 100083)

3(Research Institute of Petroleum Exploration and Development,CNPC,Beijing 100083, China)

### Abstract

The behaviour of pyrrolic compounds in oils from Lunnan area,Tarim Basin,Xingzhang and Chaochang oil-fields,Songliao Basin,and Gasikuke oil-field,Chaidamu Basin are investigated,which are representative of marin,fresh lake,fresh to half salt lake and salt lake origin correspondingly.It was founded that there are obviously differences among the oils of different genetic type in both richness and relative distribution.Several geochemical factors which may have influence on the compounds are also discussed,such as paleoenvironment thermal maturity,original source material and oil migration.The results indicated that the content and distribution of pyrrolic compounds are controled by several factors,and oil fractionation during migration,paleoenvironment are possibly the main factors,furthermore, maturity and original source material are also have effects on the compounds.It was

determined that pyrrolic nitrogen compounds have potential significance in evaluating oil

**Key words** pyrrolic compounds paleoenvironment maturity migration effections

## 1 前言

随着油藏地球化学的兴起,含N、S、O杂原子非烃化合物的研究得到迅速发展。最近研究表明,非烃中的吡咯类含氮化合物具有显著的油气运移分馏效应,可作为油气运移的示踪指标<sup>[1,2]</sup>。国内学者刘洛夫等<sup>[3~5]</sup><sup>[6~8]</sup>先后作过吡咯类含氮化合物在油气运移中的应用探讨。然而,最初的研究大多建立在对强调油气运移作用对该类化合物分布的影响上,对其在原油中的分布特征及多种影响因素的认识不够充分。为了确认含氮化合物作为油气运移指标的有效与可靠性,有必要对吡咯类化合物的基本地球化学特征及其控制因素进行全面深入的分析,并尽可能地挖掘其潜在的地球化学意义。

## 2 实验与样品

吡咯类化合物的分离流程见图1。绝大多数样品采用一步分离法,极少数样品采用两步分离法。抽样分析及先前的实验方法评价表明分离方法不影响不同类型样品间的对比分析(另文讨论)。

采集样品包括塔里木轮南低隆奥陶系、石炭系、三叠系和侏罗系四个层位的26个原油样、松辽盆地新站油田白垩系的14个油样以及朝阳沟—长春岭地区白垩系的7个原油样、青海柴达木盆地尕斯库勒油田第三系的8个原油样。四个地区的油样分别代表海相、淡水湖相、淡水-半咸水盐湖相、盐湖相等四种不同的沉积环境。其中新站、尕斯库勒原油成熟度相近,分别为临界成熟、低熟原油,朝—长地区为低熟—临界成熟原油,轮南地区为正常成熟原油。油样的基本地球化学性质参见表1。

GC/MS分析在Finnigan公司SSQ710型仪器上进行。两步法分析程序:30m×0.25mm×0.25μmmSE54弹性石英毛细管柱;初温40(恒温3min),以10/min速率升至200,再以4/min速率升到310(恒温27min);一步法GC/MS分析程序:始温35(恒温5min),以2/min速率升至120,再以4/min速率升至310(恒温15min)。载气为氮气,电子轰击源;MID方式检测。

## 3 原油中吡咯类化合物的地球化学特征

原油中检测到的吡咯类化合物系列包括m/z167+14i(i=0~6)咪唑系列、m/z217+14i(i=0~5)苯并咪唑系列及m/z267+14i(i=0~4)二苯并咪唑系列。不同类型原油中普遍包含前两个系列,二苯并咪唑系列在松辽盆地新站原油中普遍存在,仅丰度较低。而在尕斯库勒原油、轮南低隆海相原油中仅有个别样品中检测到二苯并咪唑。咪唑系列一般以C<sub>3</sub>-、C<sub>4</sub>-同系物为主峰,苯并咪唑系列一般以C<sub>2</sub>-、C<sub>3</sub>-同系物为主峰。不同类型原油中吡咯类化合物的总体分布及单体吡咯类化合物相对分布有着明显的差异。轮南海相原油中咪唑系列丰度大于苯并咪唑系列,新站淡水湖相原油中苯并咪唑系列与咪唑系列丰度相当甚至偏高,盐湖相的尕斯库勒原油则介于其间。不同成因原油中可定

性单体吡咯类化合物的相对分布的差异表现在：对于甲基咪唑系列，代表海相、盐湖

相原油中1-甲基咪唑的丰度相对偏低；对于二甲基咪唑系列，轮南海相原油中1, 8-二甲基咪唑、1, 5-二甲基咪唑(包含3-乙基咪唑)丰度较高、尕斯库勒盐湖相原油中1, 5-二甲基咪唑丰度较高，而新站淡水湖相原油未出现类似现象(图2)；不同类型原油中无侧链取代苯并咪唑系列的分布差异也较为明显，轮南海相原油中苯并[a]、苯并[c]咪唑的丰度相对较低，而在陆相原油中则相对偏高。于新站淡水湖相原油中检测到苯并[b]咪唑，其它原油中未见该化合物。

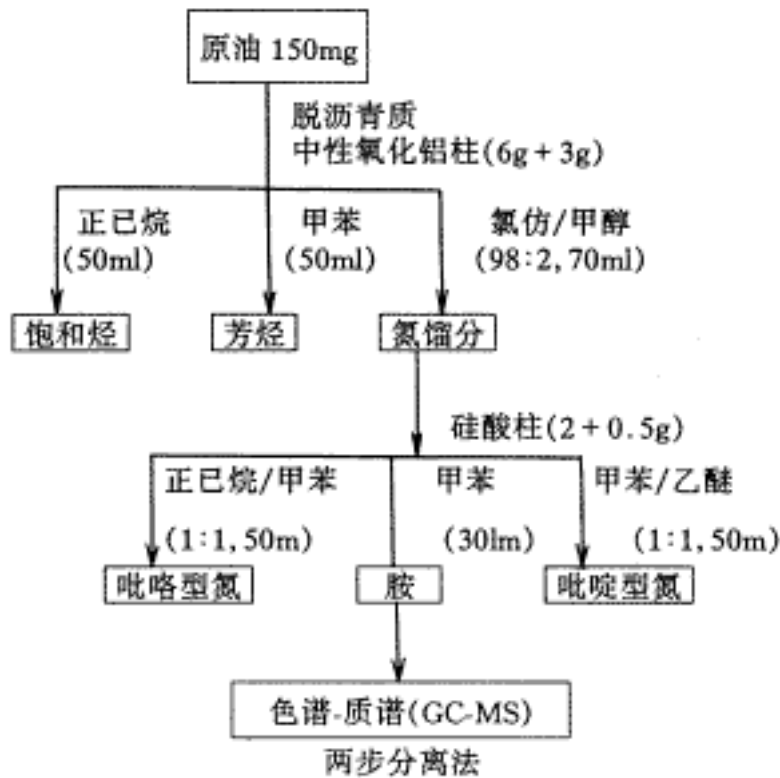


图1 含氮化合物分离流程图

Fig.1 Analytical scheme for the analysis of organic nitrogen compounds in oils

表1 部分原油烃类基本地球化学参数

Table 1 Typical geochemical parameters of hydrocarbons in some oils

地区	井号	层位	Pr/Pn	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>	甾烷 C <sub>27</sub> /C <sub>29</sub>	C <sub>29</sub> 甾烷 22S/(S +R)	C <sub>29</sub> 甾烷 /( + )	C <sub>32</sub> 藿烷 22S/(S +R)	Ts/Tm
	LN1	O	0.87	0.34	0.43	0.41	0.50	0.60		
	LN8	O	0.90	0.20	0.23	0.46	0.53	0.59	0.61	1.69
	LN44	O	1.08	0.29	0.31	0.45	0.51	0.61	0.62	1.65
	LN44	C	1.50	0.24	0.27	0.48	0.49	0.58	0.62	1.56

轮南	LN44	T	0.99	0.32	0.37	0.43	0.50	0.59	0.62	1.08
	JF123									2.03
	LN14	O	0.99	0.17	0.19	0.46	0.51	0.62		2.57
	LN32	C	0.94	0.16	0.18	0.43	0.47	0.53	0.59	2.33
	JN4	T	1.10	0.29	0.36	0.54	0.52	0.58	0.61	0.79
	JF100	T	0.93	0.28	0.33	0.43	0.50	0.59	0.61	0.54
新站地区	大421	K	1.14	0.17	0.16	0.70	0.40	0.40	0.58	2.38
	敖12	K	1.19	0.18	0.17	0.64	0.37	0.29	0.58	3.32
	大415	K	1.08	0.21	0.20	0.66	0.35	0.26	0.57	0.63
	英411	K	1.14	0.11	0.11	0.66	0.43	0.36	0.58	2.31
	大422	K	1.17	0.17	0.15	0.68	0.42	0.31	0.58	1.63
	大134	K	1.09	0.14	0.13	0.72	0.38	0.28	0.59	1.03
	大426	K	1.20	0.15	0.13	0.76	0.38	0.27	0.58	1.95
415	K	1.10	0.15	0.14	0.82	0.40	0.31	0.60	1.82	
朝长地区	长20	K	0.70	0.91	0.86	1.26	0.30	0.21	0.56	0.33
	长20	K	0.66	0.89	0.83	1.13	0.30	0.20	0.57	0.32
	长17	K	0.58	0.24	0.33	0.69	0.38	0.39	0.56	1.03
	长3	K	0.75	0.25	0.27	0.89	0.43	0.44	0.59	1.18
	长23	K	0.85	0.86	0.56	0.83	0.44	0.43	0.59	1.18
	长10	K	0.73	0.18	0.21	0.71	0.46	0.47	0.57	1.75
尕斯库勒	9-36	E	0.43	0.59	1.45	0.81	0.32	0.29	0.58	0.34
	15-6	E	0.51	0.42	1.02	0.81	0.32	0.31	0.57	0.35
	5-6	E	0.42	0.45	1.20	0.77	0.30	0.28	0.56	0.35
	试3	E	0.46	0.55	1.44	0.71	0.33	0.28	0.60	0.31
	10-6	E	0.43	0.57	1.52	0.79	0.35	0.30	0.61	0.34
	10-4	E	0.45	0.42	1.08	0.81	0.31	0.29	0.61	0.31
	18-9	E	0.46	0.46	1.12	0.79	0.31	0.30	0.60	0.81
	13-26	E	0.48	0.43	1.04	0.77	0.35	0.31	0.59	0.30

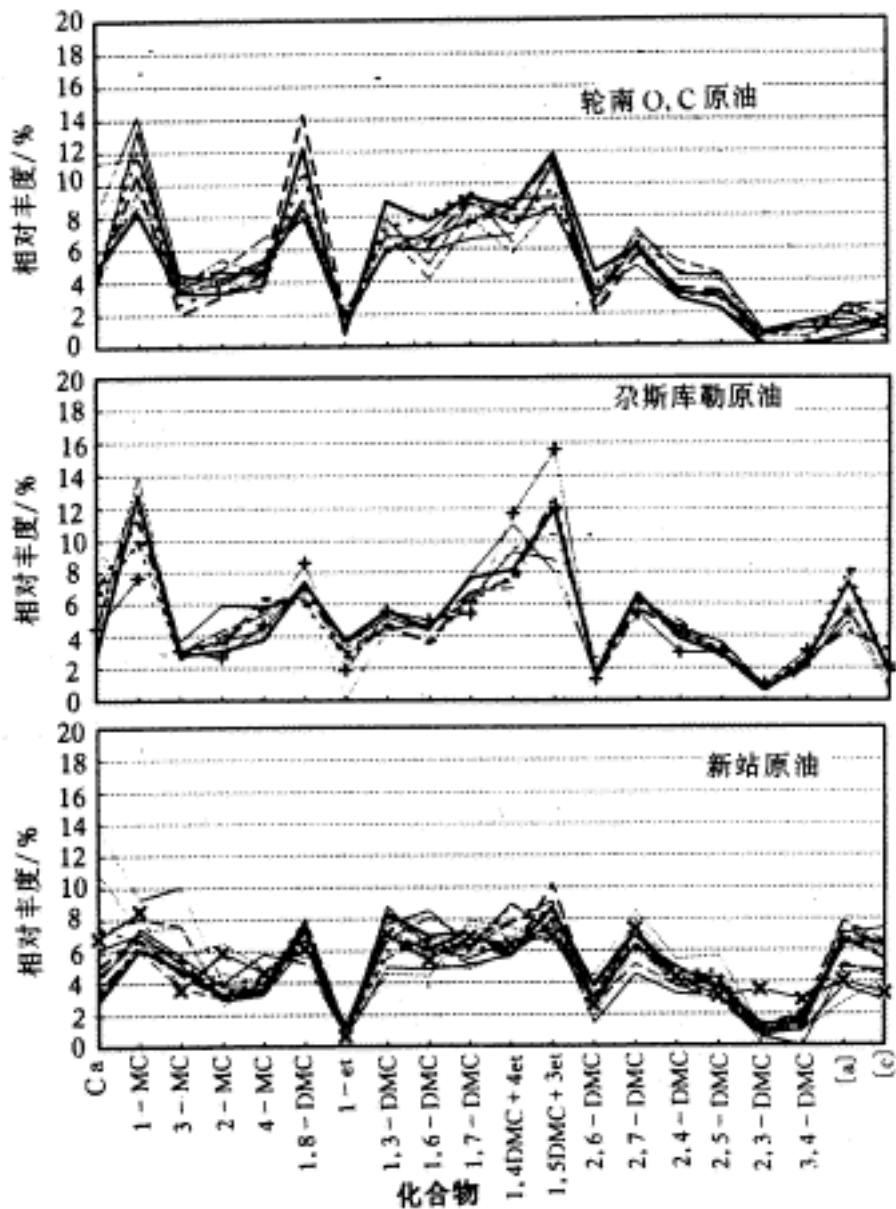


图2 原油中可定性吡咯类化合物的相对分布  
(Ca-咔唑；Mc-甲基咔唑；DMC-二甲基咔唑；  
et-乙基；[a]-苯并[a]-咔唑；[c]-苯并[c]咔唑，下同)  
Fig.2 Distribution of pyrrolic compounds identified in oils  
(Ca-carbazoles;MC-methyl-carbazoles;DMC-dimethylcarbazoles;  
Et-ethyl; [a]-benzo [a] carbazole, [c]-benzo [c] carbazole)

在所分析的四个地区原油中，轮南海相原油、尕斯库勒盐湖相原油、朝长淡水-半咸水相原油中吡咯类化合物的最高值分别可达69.6、39.7及21.2  $\mu\text{g/g}$ ，而松辽盆地新站淡水湖相原油中吡咯类化合物的丰度最高仅为13.19  $\mu\text{g/g}$ ，说明原油中吡咯类化合物的丰度可能与其成因类型有关(图3)。朱扬明等<sup>[9]</sup>也发现海相原油中含氮化合物含量比陆相原油(湖泊相与煤成油)要高。已有的研究表明，油气运移作用会使吡咯类化合物的丰度降低<sup>[1~2]</sup>。对于轮南地区不同层系原油中吡咯类化合物丰度差异明显，分析认为与运移作用有关(另文讨论)。对于成熟度相近，均为近油源区的新站、尕斯库勒

原油来说，其丰度的差异只能归因于成因类型的不同。

同。原油中吡咯类化合物的分布特征可能与多种地球化学因素有关。

## 4 原油中吡咯类化合物的地球化学意义

### 4.1 沉积环境

原油中吡咯类化合物的丰度与成因类型有关，原始沉积环境可能是控制其丰度大小的重要因素，即氧化性较强的淡水湖相原油中吡咯类化合物的丰度低于氧化性较弱的盐湖相、海相原油(图3)。沉积环境不仅影响吡咯类化合物的丰度，而且可能影响其相对分布。图4指示Pr/Ph值较高、氧化性较强的淡水湖相原油中咔唑/(咔唑+苯并咔唑)的值较低，海相、盐湖相原油则相对较高，表明陆相原油可能相对富集烷基苯并咔唑系列。对于沉积环境较为接近的咸水湖相、海相原油，随着Pr/Ph值的增大，咔唑/(咔唑+苯并咔唑)值有增大的趋势。其它有关参数也指示吡咯类化合物的相对分布可能受控于沉积环境(图5, 6)。因此，开发、利用吡咯类化合物的指相参数要有效地指示沉积环境。

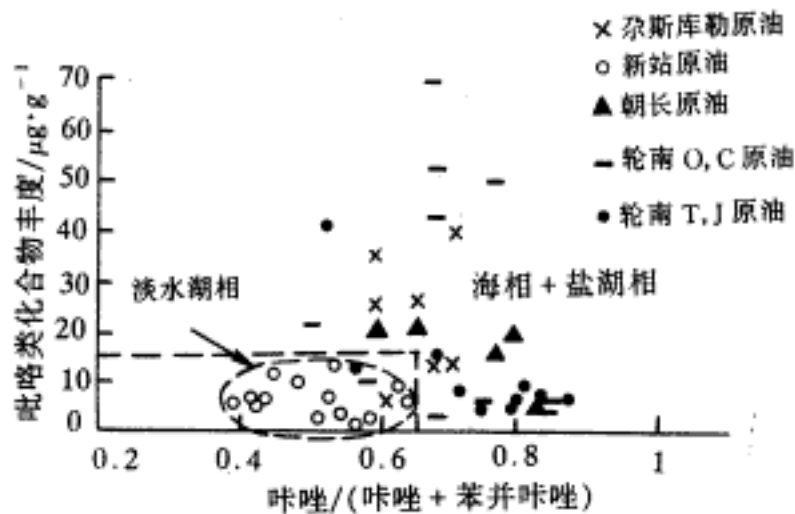


图3 咔唑/(咔唑+苯并咔唑)—吡咯类化合物丰度关系图

Fig.3 Carbazoles/(Carbazoles+Benzocarbazoles) vs. content of pyrrolic compounds in oils

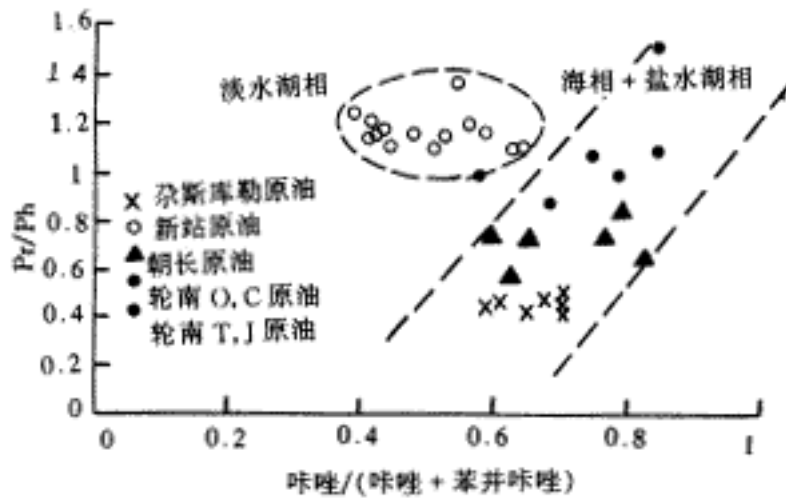


图4 咔唑/(咔唑+苯并咔唑)—Pr/Ph关系图

Fig.4 Carbazoles/(Carbazoles+Benzocarbazoles)Vs.Pr/Ph

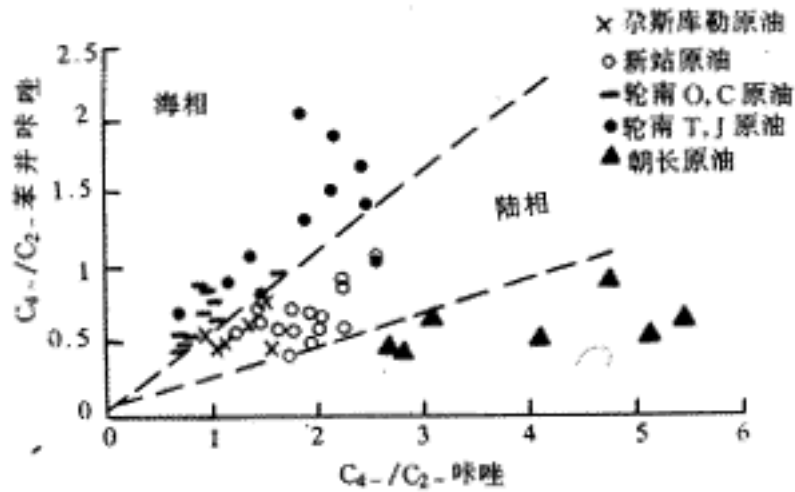


图5 NPE s-/NEX s-DMC—1,6-/1,7-DMC关系图

(NPE s-为部分暴露异构体之和; NEX s-为暴露异构体之和; 下同)

Fig.5 NPE s-/NEX s-DMC vs.1,6-1,7-DMC(NPE s-nitrogen partially exposed isomers;NEX s-nitrogen exposed isomers)

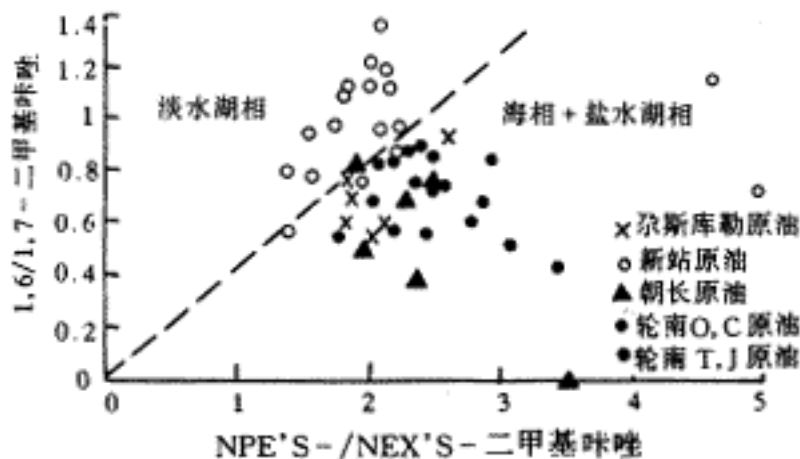


图6  $C_4-/C_2$ -咔唑— $C_4-/C_2$ -苯并咔唑关系图

Fig.6  $C_4-/C_2$ -carbazole vs.  $C_4-/C_2$ -benzocarbazole

#### 4.2 成熟度

所采集的松辽盆地朝阳沟—长春岭地区的原油成因类型比较相似，但存在成熟度的差异。分析表明随着原油成熟度的增加，吡咯类化合物的丰度相对增加。低成熟的长20井原油中吡咯类化合物的丰度为 $5.29 \mu\text{g/g}$ ，成熟度稍高的长17井原油中吡咯类化合物的丰度为 $9.96 \mu\text{g/g}$ ，而其它临界成熟原油中吡咯类化合物的丰度为 $16.03 \sim 21.19 \mu\text{g/g}$ 。该区所取样品中，长3井处于长23、长20井的中间位置，长3井与长23井原油中吡咯类化合物的丰度极为相似(分别为 $20.57$ 、 $20.11 \mu\text{g/g}$ )，但长3井原油中的吡咯类化合物丰度与长20井原油的相差悬殊，故可排除运移作用可能导致长20井原油中吡咯类化合物丰度的降低，朝长地区原油中吡咯类化合物绝对丰度的差异与成熟度有关。成熟度对吡咯类化合物的相对分布可能也有影响，但其影响方式与影响程度还需作进一步研究。咔唑、苯并咔唑系列宏观参数的相对分布受成熟度的影响程度似乎不及沉积环境明显，有关参数未显示它们之间良好的相关性。然而某些单体参数显示受成熟度的影响，如1,8-/NPE s-二甲基咔唑、1,8-/NEX s-二甲基咔唑(图7、8)、1,8/2,7二甲基咔唑有随成熟度增加而增加的趋势。初步认为随着成熟度的增大，屏蔽化程度高的异构体相对富集，热演化过程中吡咯类化合物异构体的这种分布规律与热力学平衡原理相吻合，屏蔽异构体化学稳定性高于暴露异构体。但是，较之于沉积环境，在一定成熟度范围内，成熟度可能不是控制吡咯类化合物相对分布的主要因素。



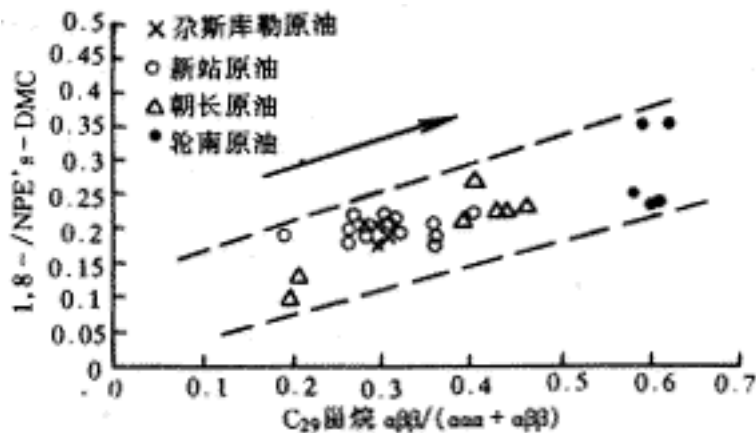


图7 C<sub>29</sub>甾烷  $\alpha\beta/(\alpha\alpha + \alpha\beta)$  与 1,8-NPE's-二甲基咪唑关系图

Fig.7 The relationship between 1,8-NPE's-DMC and C<sub>29</sub> sterane  $\alpha\beta/(\alpha\alpha + \alpha\beta)$

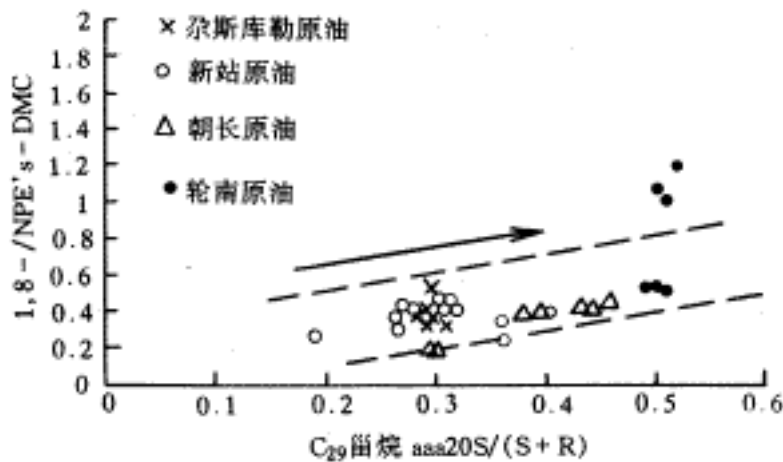


图8 C<sub>29</sub>甾烷 20S/(S+R) 与 1,8-NEX's-二甲基咪唑关系图

Fig.8 The relationship between 1,8-NEX's-DMC and C<sub>29</sub> sterane 20S/(S+R)

### 4.3 原始母质

文献尚未报道有机生源输入与吡咯类化合物分布之间存在明确的相关性。推测吡咯类化合物的化学结构不是直接从生物前身物遗传下来，就是含氮的沉积有机质经过充分改造或无机含氮成分掺入有机碳骨架的成岩产物 [1]。Dorbon 等 [10]、Li 等 [1] 通过分析不同成因和地球化学特征的原油和源岩后，发现吡咯类化合物相对分布可有很大的变化，但含氮化合物的分布范围和组型大体相似，本研究结果与之基本一致，未发现含氮成分有明显的差异。在与生源有关的烃类参数与吡咯类化合物分布的相关性分析中，未发现它们之间有明确的相关性。仅观察到无侧链取代苯并咪唑在不同成因类型原油中分布不同，于大多数松辽盆地新站淡水湖相原油中检测到苯并 [b] 咪唑，而在海相的轮南原油、盐湖相的尕斯库勒原油中几乎未能检测到。虽不能排除海

相、盐湖相原油中存在苯并 [ b ] 吡啶的可能性，但其确实存在相对丰度的差异。因淡

化合物的丰度与原始母质有关，并可能影响其相对分布。

#### 4.4 油气运移

原油中吡咯类化合物的地球化学意义集中表现于其在油气运移中的应用。吡咯类含氮化合物之所以能表现出较好的运移分馏效应，与该类化合物的某些立体异构体可强烈地选择性地吸附在矿物或固体有机质表面有关。本研究表明非运移因素对吡咯类化合物有一定的影响，但对于同一地区、成因类型相似且成熟度相近的原油来说，运移效应即为控制吡咯类化合物相对分布的主要因素。因此，可用于判断油气运移的方向。重点分析了轮南低隆原油、尕斯库勒原油中吡咯类化合物的运移分馏效应。发现非烃类中的吡咯类含氮化合物的运移分馏效应显著，集中表现在：随着运移距离的增大，吡咯类化合物丰度显著降低(图9)；吡啶相对于苯并吡啶系列及吡啶、苯并吡啶系列中高分子量化合物相对于低分子量化合物(图10)、氮官能团屏蔽异构体相对于暴露异构体富集(图9)。以上分馏效应对研究轮南地区海相原油的运聚史，尕斯库勒第三系原油的充注模式提供了有力的证据。

## 5 结论

1)与烃类化合物类似，原油中吡咯类含氮化合物的分布特征受多种地球化学因素的控制，沉积环境、生源母质、成熟度、油气运移作用对该类化合物可能均有影响。

2)油气运移作用是控制原油中吡咯类化合物丰度与相对分布的主要因素，利用该类化合物的分馏效应可有效地批示油气运移的方向。

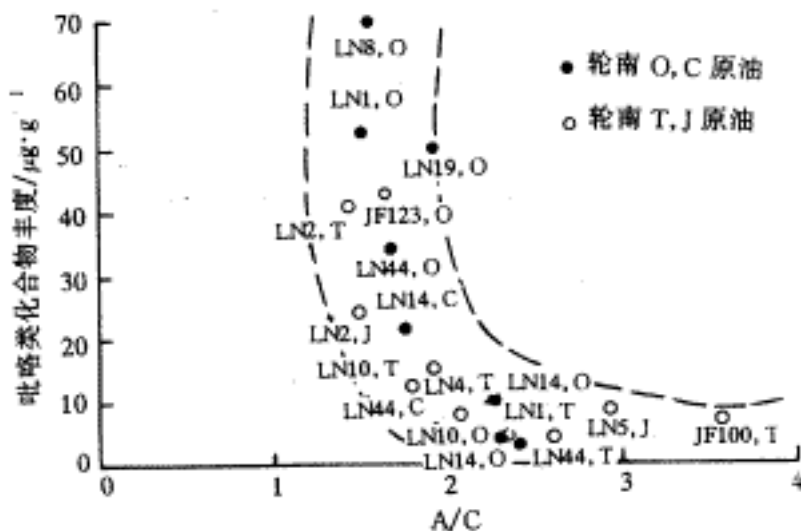
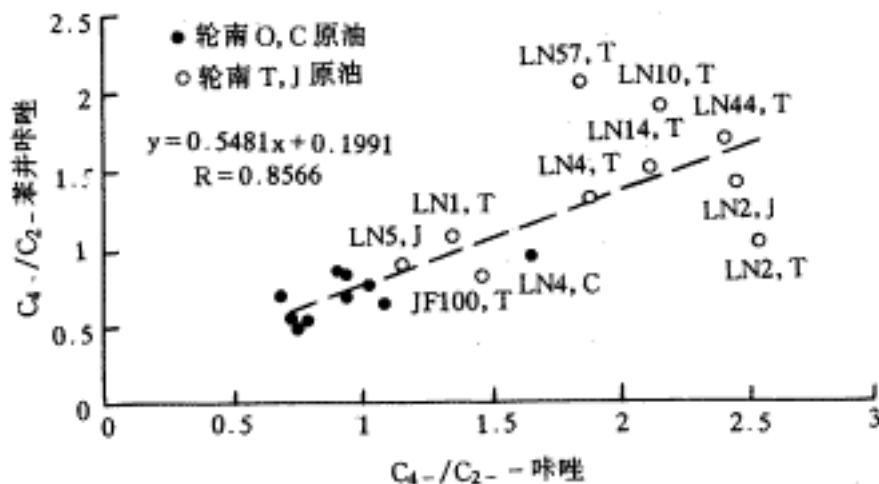


图9 A/C—吡咯类化合物丰度关系图

Fig.9 A/C vs.content of pyrrolic compounds (A,C-represent nitrogen marked and exposed isomers of C<sub>3</sub>-carbazole图10 C<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>-咔唑—C<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>-苯并咔唑关系图Fig.10 Comparison of C<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>-carbazole with C<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>-benzocarbazole

3)原始母质沉积环境对原油中吡咯类化合物的丰度与相对分布均有一定的影响。淡水湖相原油中吡咯类化合物的丰度低于咸水湖相与海相原油；海相原油中的苯并[a]、[b]、[c]咔唑及其它烷基取代苯并咔唑的相对丰度低于陆相原油，即陆相原油富集芳构化程度高的吡咯类化合物。吡咯类化合物其它异构体的相对分布也可能因沉积环境而异。

4)在一定成熟度范围内，随着成熟度的增加，吡咯类化合物丰度增加。氮官能团屏蔽异构体相对于暴露异构体也有随成熟度增加而增加的趋势。

石油大学(北京)科学基金资助(基金编号：97-1-07)

第一作者简介 李素梅 女 1968年出生 博士 有机地球化学 石油地质学

作者单位：李素梅 王铁冠 郭绍辉(石油大学 北京昌平 102200)

李素梅 张爱云(中国地质大学 北京 100083)

张水昌(石油勘探开发研究院 北京 100083)

参考文献

[1] Li M, Larter S R, Stoddart D, Bjory M. Fractionation of pyrrolic nitrogen

compounds in petroleum during migration-Derivation of migration related geochemical

Geological Society Special Publication , 1995,(86):103 ~ 123

[2] Chen M. Response of pyrrolic and phenolic compounds to petroleum migration and in reservoir processes [ R ] .Ph.d.Thesis.University of Newcastle upon Tyne,U.K.1995K,32 ~ 140

[3] 刘洛夫,毛东风.石油运移研究的新方法 [ J ] .地球科学进展,1996,6,607 ~ 610

[4] 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(a),15(2):184 ~ 187

[5] 刘洛夫,徐新德,毛东风等.咪唑类化合物在油气运移研究中的应用初探 [ J ] .科学通报,1997(b),42(4):620 ~ 622

[6] Liu Luofu. Distribution and significance of carbazole compounds in Palaeozoic oils from the Tazhong Uplift, Tarim [ J ] .Acta Geological Sinica.1998,72(1):87 ~ 93

[7] 刘洛夫,康永尚.运用原油吡咯类含氮化合物研究塔里木盆地塔中地区石油的二次运移 [ J ] .地球化学,1998,27(5):475 ~ 481

[8] 张敏,梅博文,向迁生.原油中的咪唑类化合物 [ J ] .科学通报,1997,42(22):2411 ~ 2413

[9] 朱扬明,傅家谟,盛国英等.塔里木盆地不同成因原油吡咯氮化合物的地球化学意义 [ J ] .科学通报,1997,42(23):2528 ~ 2530

[10] Dorbon M, Schmitter J M, Garrigues P. Distribution of carbazole derivatives in petroleum [ J ] .Organic Geochemistry,1984,7,111 ~ 120

收稿日期:1998-09-02 收修改稿日期:1998-11-09