

文章编号:1000-0550(2011)03-0587-06

煤和泥岩不同温度条件下非烃中呋啉类化合物的演化特征

陈祖林^{1,2} 张 敏^{1,2} 高丽丽^{1,2}

(1. 长江大学地球化学系 湖北荆州 434023; 2. 长江大学教育部油气资源与勘探技术重点实验室 湖北荆州 434023)

摘 要 在密闭体系中 200~450℃ 的条件下进行了煤和泥岩加水的模拟实验,分析了实验产物非烃中呋啉类化合物的演化特征,并讨论了不同温度条件下非烃中呋啉类化合物的演化的机理。实验结果表明,非烃中呋啉类化合物是沉积有机质成岩过程的产物,其含量和组成受有机质成熟度影响较大。该研究结果不仅加深了对非烃中呋啉类化合物演化机理的认识,而且为更好的应用呋啉类化合物作为指示剂提供更大的帮助。

关键词 煤 泥岩 非烃 呋啉类化合物 成熟度 异构化

第一作者简介 陈祖林 男 1973 年出生 讲师 博士研究生 有机地球化学 E-mail: chenzulin@126.com

通讯作者 张敏 E-mail: zmjpu@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

20 世纪 80 年代末,油藏地球化学的发展极大地推动了非烃中呋啉类化合物的研究。目前非烃中呋啉类化合物在石油运移中应用研究较多^[1~3],且呋啉类化合物作为油气运移指示剂方面的研究也已取得了许多成果,但在应用呋啉系列物参数的过程中仍存在很多值得探讨的问题。有文献报道谈到沉积环境和成熟度对呋啉及其衍生物的分布是除了原油运移的分馏作用外的另一重要因素^[4,5]。Li 等对 R_o 范围在 0.45%~1.30% 的海相碳酸岩的抽提物中呋啉类化合物的研究显示,呋啉类化合物在一定成熟度范围内随成熟度的增加而增加,苯并呋啉以及苯并[a]呋啉/苯并[a]呋啉+苯并[c]呋啉的值也存在同样的变化规律,认为随着成熟度的增加,干酪根包裹的沥青会有选择的释放不同异构体的呋啉类化合物从而使呋啉类化合物含量发生变化^[6]。而 Horsfield 和 Clegg 等^[7,8]对烃源岩抽提物中呋啉含量和异构体分布的研究表明,成熟度对呋啉及其衍生物的含量和组成变化起重要作用,苯并呋啉比值随成熟度增加而增加。Clegg 等^[9]研究碳酸盐岩和碎屑岩中呋啉类分布时,也发现含呋啉及其衍生物在最大产出时,似乎与一定的 R_o 相对应,并且除呋啉在最大产出时对应的镜质体反射率 $R_o = 0.53\%$ 以外,其余所有呋啉类衍生物似乎都在 $R_o = 0.88\%$ 时出现最大产出。王青春等^[12]研究渤海湾盆地济阳坳陷惠民凹陷生油岩中呋啉类化合物的热演化规律时,也发现了同样的规律,

这充分说明呋啉类化合物的形成与有机质成烃作用具有一致性,呋啉类化合物的组成和分布受演化程度的影响。

呋啉类化合物的来源问题鲜见报道。早在 1965 年, Snyder 就提出呋啉类化合物来源带有高等植物中具有吡啶核结构的植物碱和海藻。Li 等^[6]物体中的生物碱并不是含氮化合物的主要来源。Bennett 等提出吡咯类化合物可能来源藻类、菌类等湖相沉积物,并强调了高等植物中具有吡啶核结构的植物碱对呋啉类化合物的重要贡献^[11]。

本文从对来自同一地区不同沉积环境的低成熟阶段($R_o = 0.50\%$)的泥岩和煤样品进行的密闭加水热模拟实验,通过对不同温度点的热模拟样品抽提物进行呋啉类化合物的分离和 GC/MS 分析,来研究两种样品中不同温度对呋啉类化合物分布的影响,揭示此类化合物的热演化机制及形成机理。

1 样品和实验分析

样品取自某地区成熟度较低($R_o = 0.50\%$)的煤岩。高温实验是分别在密闭的条件下用不同的温度点进行加水热模拟实验,热模拟温度为 200℃、250℃、275℃、300℃、325℃、350℃、400℃、450℃。有机物抽提、呋啉类化合物分离和测定是在长江大学地球化学教育部重点实验室完成的。

呋啉类化合物分离采用两步柱层析法。具体步

收稿日期:2010-04-08; 收修改稿日期:2010-07-15

骤是: (1) 将岩样抽提物用正己烷沉淀 12 h 沥青质, 然后用中性氧化铝柱层析进行第一步分离, 分别用正己烷、甲苯和三氯甲烷/甲醇(97 : 3) 依次淋洗饱和烃、芳烃和非烃组分。(2) 将非烃组分用硅酸固定后在硅酸柱中, 用正己烷/甲苯(1 : 1) 淋洗中性咪唑类化合物。在中性氮组分中加入 N-基咪唑作为内标进行绝对定量。这个内标化合物在地质样品中并不存在。

GC/MS 分析是在 HP7890/HP5973MSD 仪器上进行的, 色谱柱为 HP-5MS(30m × 0.25 mm × 0.25 μm) 柱, He₂ 为载气流速为 1.0 l/min, 升温程序: 初温为 60℃, 8℃/min 升至 150℃, 4℃/min 升至 320℃。恒温 25 min。质谱仪采用多离子检测(MID), 电子能量 70 eV。

2 结果和讨论

2.1 咪唑类化合物随温度变化

实验产物中咪唑及其衍生物的 GC/MS 的定性及其在不同温度时含量的相关数据见表 1。化合物定性方法依据 Li 文献^[4] 中对咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑(包括乙基咪唑) 和苯并咪唑等进行定性。每个化

合物的绝对含量用下式计算: 化合物含量(μg/g) = (化合物峰面积/内标峰面积) × 标样重量(μg)/样品重量(g), 然后用 MID(多离子检测) GC/MS 方式对这类化合物进行分析。

在煤和泥岩样品中, 咪唑类化合物总量和咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑、苯并咪唑的含量开始时随着温度而升高, 在热模拟温度为 325 ~ 350℃ 时达到最大值, 当温度高于 350℃ 后又呈现下降的趋势(表 1)。上述变化可以看出, 这些化合物的形成与岩样生烃作用过程有一定的相关关系。其咪唑类含量随温度的变化关系取决于咪唑类化合物释放的速率和咪唑类裂解的速率。从实验数据分析可知当释放速率高于裂解速率, 则含量增高, 反之则降低。从本文数据看, 咪唑类含量随温度变化, 其实与液态烃含量随温度变化趋势相似, 由热模拟实验可知, 一般在 300 ~ 350℃ 时有机质开始大量生烃, 在 350℃ 左右达到生烃高峰。这意味着含氮化合物的形成与有机质成烃作用相一致。另外, 除咪唑的含量随温度增加而持续增加, 可能是由于高温加热时间比较短, 反应还没有达到平衡所致。研究表明, 地质体中的有机氮化合物是沉积有机质成烃演化的产物, 并非从生物体中直

表 1 煤样不同热模拟温度点的咪唑及其衍生物数据

Table 1 Pyrrolic nitrogen compound data for coal samples with temperature (°C) in thermal evolution simulation

No	Ion	Name	200°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	450°C
			μg/g							
1	167	咪唑	17.34	16.55	31.05	58.97	49.51	66.06	114.43	385.41
2	181	1-甲基	25.70	22.70	32.09	55.60	62.31	61.12	50.35	35.44
3	181	3-甲基	18.65	14.15	20.63	32.89	34.23	27.52	16.27	8.02
4	181	2-甲基	16.66	13.14	20.22	34.99	44.77	47.71	28.05	16.92
5	181	4-甲基	10.05	9.26	15.84	31.08	36.75	35.95	23.77	13.35
6	195	1,8-二甲基	12.45	10.82	12.78	21.06	26.04	19.87	8.86	2.69
7	195	1-乙基	1.52	1.25	1.78	3.41	4.85	3.82	1.23	0.76
8	195	1,3-二甲基	25.24	20.29	22.42	30.37	31.99	19.92	6.14	1.25
9	195	1,6-二甲基	25.02	19.89	22.69	33.14	37.56	25.17	7.35	1.67
10	195	1,7-二甲基	22.82	18.56	21.96	32.95	42.78	32.78	9.41	2.53
11	195	1,4-二甲基 + 4-乙基	19.42	16.32	19.67	32.57	38.15	25.09	6.63	1.54
12	195	1,5-二甲基 + 3-乙基	14.16	12.40	17.03	31.86	44.65	33.69	10.25	2.46
13	195	2,6-二甲基	13.19	9.26	10.68	15.23	20.73	15.04	3.16	0.65
14	195	2,7-二甲基	14.97	11.20	14.17	23.31	32.81	25.45	5.24	0.92
15	195	1,2-二甲基	8.97	7.34	9.31	15.11	18.36	13.50	3.91	1.08
16	195	2,4-二甲基	10.83	8.88	11.62	20.47	26.40	18.50	4.21	0.88
17	195	2,5-二甲基	9.86	8.12	11.04	19.78	26.67	19.48	4.91	1.08
18	195	2,3-二甲基	5.10	3.99	4.62	6.87	8.74	6.13	1.83	0.82
19	195	3,4-二甲基	0.73	0.58	0.73	1.74	2.47	1.35	0.20	0.00
20	217	苯并[a]咪唑	16.38	13.84	15.09	20.09	20.63	26.63	15.01	11.42
21	217	苯并[b]咪唑	2.18	2.08	2.33	3.48	3.72	4.23	0.54	0.15
22	217	苯并[c]咪唑	18.04	15.54	16.67	20.78	18.57	23.10	16.35	14.01

接继承而来^[10]。地层中的含氮化合物的先质物主要是生物体中以蛋白质(肽)形式存在的氨基酸^[12]。在沉积有机质成岩作用过程中,先经过了微生物或化学降解作用,氨基酸中的氮经过环化、聚合和芳构化作用形成含氮杂环化合物。而这些反应产物能阻止进一步的微生物作用,使其中的氮始终保存于有机质中,直至最终形成干酪根。在有机质的进一步热演化过程中,氮以杂原子有机物的形式从干酪根中伴随着生烃作用通过热降解断裂被释放出来。因此烃源岩中的咪唑类化合物含量与烃源岩产烃量便有了同步变化的趋势。

2.2 咪唑类化合物甲基咪唑异构体随温度变化

咪唑类化合物的 GC/MS 数据表明,甲基咪唑异构体的相对含量随温度有明显变化关系。

在高温实验的两类岩样中,甲基咪唑系列中的 1-2-3-4-甲基咪唑四个异构体的相对含量随温度的升高呈现一定的规律性变化。从图 1、图 2 中可以看出,1-甲基咪唑的含量相对其他的三个甲基异构体始终占优势,而其它三个异构体的相对含量随温度的增加有较大的变化。在 200℃ 时的样品中 2-3-4-甲基咪唑三个化合物的含量分布呈不对称的前倾“^”型模式,随着温度升至 350℃,2-3-4-甲基咪唑三个

化合物的分布呈现后倾“V”型模式。甲基咪唑各异构体分布受热力学等因素控制。随温度的这种变化可能与烷基化反应和它们之间的异构化反应及热稳定性有关。

2.3 咪唑类化合物二甲基咪唑异构体随温度变化

二甲基咪唑系列是原油咪唑类化合物中较为常见咪唑类化合物之一,二甲基咪唑中,各异构体含量随温度的变化也很显著。不论是裸露型异构体如 2,6-(+2,7)-二甲基咪唑和 3,5-二甲基咪唑还是屏蔽型或半屏蔽型异构体如 1,8-1,4-1,5-二甲基咪唑,其相对含量均在 325~350℃ 达到最大值,当温度高于 350℃ 时又呈现下降的趋势。图 3 可见暴露异构体相对富集,说明二甲基咪唑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,从化学热力学角度看屏蔽异构体化学稳定性低于暴露异构体。

在图 3 可以看出,煤和泥样中的 1,8-二甲基/1-乙基的比值随温度的升高呈明显下降趋势。可能是由于屏蔽型的二甲基咪唑的热稳定性比半屏蔽型的乙基咪唑要低,其结构更容易被破坏造成,也可能是由于二甲基咪唑从干酪根中释放相对较早,而乙基咪唑释放相对较晚所造成。这有待于进一步研究证实。

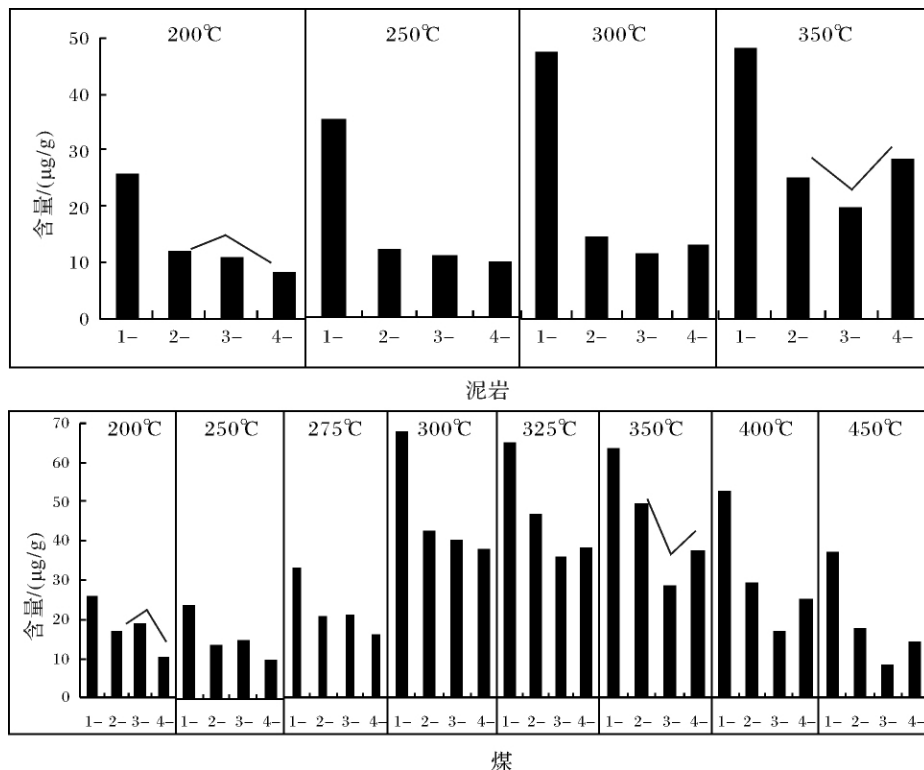


图 1 煤和泥岩样品中甲基咪唑各异构体含量与温度关系

Fig.1 Yield (µg/g) for methyl substituents of carbazole vs. temperature (°C) in thermal evolution simulation for coal and mudstone samples

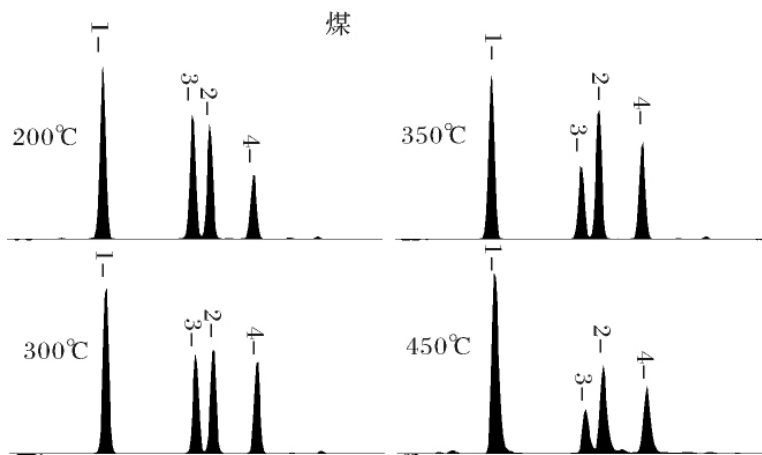


图2 不同热模拟温度时煤中甲基咪唑各异构体 m/z 181 离子图

Fig. 2 SIM chromatograms (m/z 181) showing distributions of methylcarbazoles in coal samples

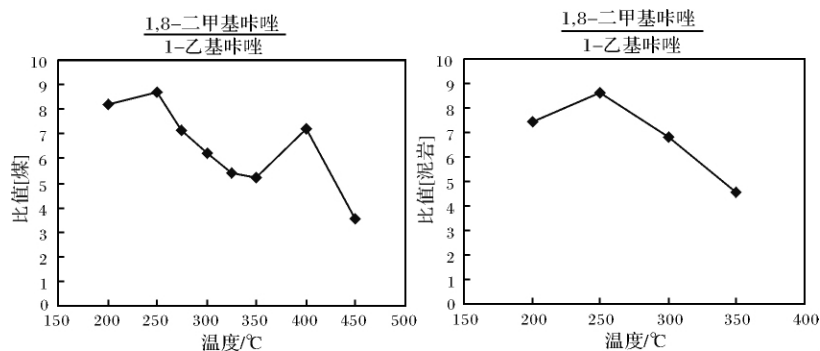


图3 煤和泥岩样品中二甲基咪唑衍生物比值与温度关系

Fig. 3 Dimethylcarbazole ratios vs. temperature ($^{\circ}\text{C}$) in thermal evolution simulation for coal and mudstone samples

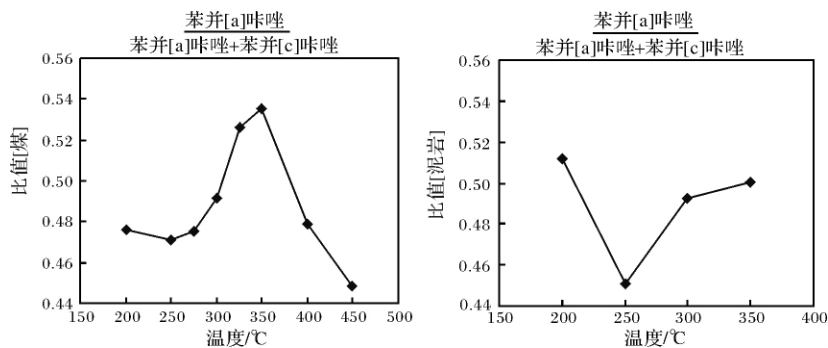


图4 煤和泥岩样品中苯并咪唑异构体比值与温度关系

Fig. 4 Benzocarbazole ratios vs. temperature ($^{\circ}\text{C}$) in thermal evolution simulation for coal and mudstone samples

2.4 咪唑类化合物苯并咪唑异构体随温度变化

煤和泥岩的苯并咪唑系列中主要以苯并[a]咪唑和苯并[c]咪唑为主,苯并[b]咪唑的含量很少,这与大多数样品中的含量一致。同样在高温实验中,随温度的增加,样品中苯并[a]、[b]、[c]咪唑的相对含量有明显变化,在325~350 $^{\circ}\text{C}$ 达到最大值,当温度高于350 $^{\circ}\text{C}$ 时又呈现下降的趋势。从图4[a]/([a]+[c])的值可以看出,其随热模拟温度变化的这种变

化规律与岩样生烃作用过程很好的相关性。但从其变化的范围上来看,其值均在0.45~0.54之间,变化范围比较小。说明苯并咪唑系列化合物的热稳定性在咪唑类系列化合物中是比较高的。

3 结语

随温度的增加,高温实验产物中甲基咪唑、二甲基咪唑、苯并咪唑的总量随着温度升高,其含量在温

度为 325 ~ 350 °C 达到最大值, 当温度高于 350 °C 时又呈现下降的趋势。这表明地质体中的咪唑及其衍生物与沉积有机质的成岩作用过程有着密切的关系, 它们是有机质的演化产物。

不同热演化反应具有不同的活化能、产物浓度反应速率, 高温对热解产物组成的影响可能使热稳定性不同的有机组分的演化发生较大差异, 从而导致热演化产物的分布不同。在有机质成熟过程中, 非烃中的含氮类化合物的变化是复杂的, 有芳构化、裂解和脱甲基反应。不同位置取代基的烷基咪唑类化合物分布特征, 主要受热力学等控制: 随温度的增加, 1- β -甲基/1-乙基的比值随温度的升高呈明显下降趋势。这是由于在含氮咪唑类稠环体系中, 屏蔽异构体空间位阻更大, 从而热稳定性较小。故在有机质演化初期, 屏蔽异构的烷基产物丰度高于暴露异构体, 但进入较稳定的成岩阶段, 则转变为暴露异构体较高。

参考文献 (References)

- 1 Yamamoto M. Fractionation of azaarenes during oil migration [J]. *Organic Geochemistry*, 1992, 19(4-6): 389-402
- 2 Li Maowen, Larter S R, Stoddart D, *et al.* Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration related geochemical parameters [M] // Cubitt J M, England W A. *The Geochemistry of Reservoirs*. Geological Society of London, Special Publication No. 86, 1995: 103-124
- 3 Larter S R. Molecular indicators of secondary oil migration distances [J]. *Nature*, 1996, 383: 593-597
- 4 Li Maowen, Fowler M G, Obermajer M, *et al.* Geochemical characterization of Middle Devonian oils in NW Alberta, Canada: possible source and maturity effect on pyrrolic nitrogen compounds [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 1039-1057
- 5 Clegg H, Wilkes H, Horsfield B. Carbazole distributions in carbonate and clastic source rock [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(24): 5335-5345
- 6 Li M, Yao H, Stasiuk L D, Fowler M G, *et al.* Effect of maturity and petroleum expulsion on pyrrolic nitrogen compound yields and distributions in Duvernay Formation petroleum source rocks in central Alberta, Canada [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26: 731-744
- 7 Horsfield B, Clegg H, Wilkes H, *et al.* Maturity control of carbazole distributions in petroleum systems [J]. *Naturwissenschaften*, 1998, 85: 233-237
- 8 Clegg H, Wilkes H, Santanmaria-Orozco D, *et al.* Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Conpeche, Gulf of Mexico [C] // Horsfield B, Radke M, Schaefer R G. *Advances in Organic Geochemistry*, 1998, 29: 183-194
- 9 Clegg H, Wilkes H. Carbazole distributions in carbonate and clastic source rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61: 5335-5345
- 10 王青春, 朱扬明, 贺萍, 等. 中性含氮化合物的演化及地化意义 [J]. *地质地球化学*, 2002, 30(4): 15-19 [Wang Qingchun, Zhu Yangming, He Ping, *et al.* Evolution of neutral nitrogen-containing compounds and geochemical significance [J]. *Geology Geochemistry*, 2002, 30(4): 15-19]
- 11 Bennett B, Lager A, Russell C A, *et al.* Hydroxyprolysis of algae, bacteria, archaea and lake sediments [J]. *Insights into the Origin of Nitrogen Compounds in Petroleum*, 2004, 35: 1427-1439
- 12 Baxby M, Patience R L, Bartle K D. The origin and diagenesis of sedimentary organic nitrogen [J]. *Journal of Petroleum Geology*, 1994, 17(2): 211-230

Evolutionary Characteristics of Carbazole Compounds in Nonhydrocarbon of Coal and Mudstone at Different Temperatures

CHEN Zu-lin^{1,2} ZHANG Min^{1,2} GAO Li-li^{1,2}

(1. Department of Geochemistry, Yangtze University, Jingzhou Hubei 434023;

2. Key Laboratory of Oil & Gas Resource and Exploration Technology, Ministry of Education, Jingzhou Hubei 434023)

Abstract Through thermal simulation experiments of coal and mudstone in low mature stage ($R_o = 0.5\%$) from different sedimentary environment in one area at different temperatures (200°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C, 400°C, 450°C) added with water in the closed system and separation and GC/MS quantitative analysis and identification of carbazole compounds in sample extracts at different temperatures, this paper discussed the distribution of carbazole compounds in this two kinds of samples at different simulation temperatures. The separation adopt two-step Column Chromatography. And absolute quantification uses N-phenylcarbazole added in neutral nitrogen-containing compounds as an internal standard. Based on simulation experiment, the article analyzes the evolutionary characteristics of

experimental products-carbazole compounds in nonhydrocarbon and discusses the evolution mechanism of them at different temperatures. The experimental results show that in the coal and mudstone samples the total contents of carbazole compounds and the contents of carbazoles, methyl-carbazoles, dimethyl-carbazoles, benzocarbazoles increase with thermal evolution temperature increasing and reach their maximum during 325 ~ 350°C and show downtrend after 350°C. From these changes, we can see that the formation of the compounds have certain relationship with hydrocarbon generation of rock samples. The changes with temperature of the contents of carbazole compounds depend on release and fission rate of them. The results from experimental data analysis show that contents increase when release rate is more than fission rate and contents decrease contrarily. In fact, the changes with temperature of the contents of carbazole compounds is similar to that of liquid hydrocarbons. According to the thermal simulation experiments, organic matter begin to produce hydrocarbon during 300 ~ 350°C and reach their maximum at about 350°C in general. It is pointed out that nitrogen-containing compounds in geological body are the products of rock-forming diagenesis of sedimentary organic matter rather than directly inherited from organism. GC/MS data of carbazole compounds indicate that the relative content of methyl-carbazoles isomers changes drastically with experimental temperature.

In this two kinds of rock samples of high temperature experiments, the relative content of four methyl-carbazole isomers (1-methyl-carbazoles, 2-methyl-carbazoles, 3-methyl-carbazoles, 4-methyl-carbazoles) of methyl-carbazoles present some of regular changes with temperature increasing. The content of 1-methyl-carbazole always predominate compared with that of the other three isomers, but the relative content of them changes drastically with temperature increasing. At 200°C, the content distribution of 2-methyl-carbazoles, 3-methyl-carbazoles and 4-methyl-carbazoles show an asymmetric "V" with forepeak which become retroverted with the temperature reaching 350°C. The relative content of dimethyl-carbazoles, exposed type such as 2,6-(+2,7-) dimethyl-carbazoles and 3,5-dimethyl-carbazoles and shielded type and half shielded type such as 1,8-dimethyl-carbazoles, 1,4-dimethyl-carbazoles and 1,5-dimethyl-carbazoles, come to a head during 325 ~ 350°C and show downtrend after 350°C. In benzocarbazoles, benzo-(a) carbazoles and benzo-(c) carbazoles are the predominant types, benzo-(b) carbazoles are few. With temperature increasing, the relative content of benzo-(a) carbazoles, benzo-(b) carbazoles and benzo-(c) carbazoles changes drastically, reach their highest values during 325 ~ 350°C and begin to decrease after 350°C. It can be seen from benzocarbazole ratios (benzo-(a) carbazole / (benzo-(a) carbazole + benzo-(c) carbazole)) that change of the ratios with temperature have good correlation with hydrocarbon generation of rock samples. But all the ratios are in the narrow range of 0.45 ~ 0.54.

Key words coal; mudstone; NSO; carbazole compounds; maturity; isomerization