

文章编号 :1000-0550(2002)01-0160-05

准噶尔盆地北三台地区湖相原油 咪唑类化合物的地球化学特征^①

张中宁¹ 陈国俊² 薛莲花¹ 王琪¹

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

2(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州 730000)

摘要 准噶尔盆地北三台地区北82井、北83井和沙108井湖相原油咪唑类化合物的分布特征表明,油气运移作用是影响该区原油中咪唑类化合物分布的重要因素。沿油气运移方面,咪唑类化合物具有明显的分馏效应。总的趋势是原油中咪唑类化合物、高分子量的烷基咪唑化合物和苯并咪唑化合物的含量逐渐减少,低分子量咪唑和甲基咪唑,以及具屏蔽效应的二甲基咪唑和苯并a咪唑异构体的相对含量则逐渐增加。利用咪唑类化合物的分馏效应,可有效地指示油气运移方向。

关键词 咪唑类化合物 油气运移 北三台地区 准噶尔盆地

第一作者简介 张中宁 男 1964年出生 硕士 有机地球化学及石油地质学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

随着分离和测试手段的不断提高,对于原油中的非烃组分,特别是咪唑类化合物的研究正成为有机地球化学和油气运移研究的热点。研究表明,非烃中的咪唑类化合物分布与原始有机质面貌、沉积环境及沉积演化有关^[1,2,3]。同时,该类化合物还具有显著的油气运移分馏效应,可反映油气的运移方向及运移距离,并在塔里木盆地得到了初步证实^[4,5,6,7]。本文选择准噶尔盆地东部北三台地区为研究区,重点讨论该区原油中咪唑类化合物的分布特征及运移效应。

性吡咯氮组分、胺和碱性含氮组分。最后对中性吡咯氮组分进行GC/MS分析。GC/MS分析在VG MD800色谱质谱仪上进行。分析条件:色谱柱为HP

1 样品与实验

1.1 样品

北三台地区位于准噶尔盆地东部帐北隆起带中段(图1)。油源对比研究表明^②,该区油气主要来自西部的阜康生油凹陷,为中二叠统平地泉组(P_2p)暗色泥岩形成的湖相原油,原油样品采自该区北82井、北83井和沙108井,产层分别为中上三叠统小泉沟群($T_{2-3}xg$)和上二叠统梧桐沟组(P_3wt),产层深度分别为3898 m、2599~2610 m和2604 m。

1.2 实验

原油样品加正己烷脱去沥青质,经中性氧化铝柱层析分离出含氮组分(用氯仿/乙醇混合溶剂冲脱),对得到的含氮组分用硅胶柱层析进行再次分离,分别用正己烷/甲苯(1:1)、甲苯和甲苯/乙醚(1:1)冲脱中

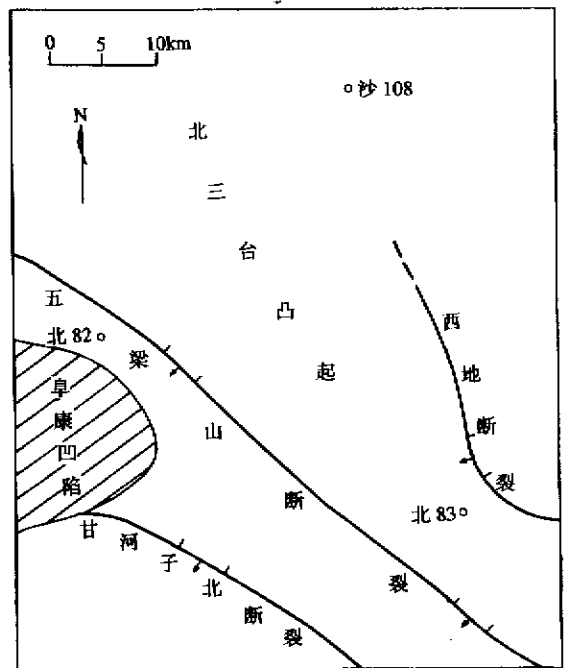


图1 研究区位置图

Fig 1 Location of the study area, Junggar Basin

①国家自然科学基金项目(批准号:49872049)资助

②熊小华,准噶尔盆地东部白家湾凸起油气成藏条件与勘探目标研究,新疆石油管理局准东公司(内部报告),1998

-S 30m×0.25mm×0.25mm 石英毛细管柱,载气为 He₂ 柱前压 20KPa,流量 1ml/min,汽化温度 290℃,传输线温度 300℃,升温程序为 60℃ $\frac{2\text{min}}{60^\circ\text{C}}$ $\frac{8^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 150℃ $\frac{4^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 320℃ $\frac{15\text{min}}{320^\circ\text{C}}$ 。质谱电离方式 EI,离子源温度 200℃,电离能量 70eV,检测方式 MID。

2 结果与讨论

2.1 原油咔唑类化合物的鉴定

GC/MS 分析表明,准噶尔盆地北三台地区湖相原油中含有丰富的咔唑类系列化合物。依据保留时间和文献资料^[1,2],在咔唑类化合物中检测出了咔唑、甲基咔唑、二甲基咔唑、三甲基咔唑、四甲基咔唑系列化合物(图 2)。苯并咔唑类化合物中检测出了苯并咔唑、甲基苯并咔唑、二甲基苯比咔唑、三甲基苯并咔唑、四甲基苯并咔唑系列化合物(图 3)。对咔唑类及苯并咔唑类单体化合物的鉴定参见文献^[1,2]。

2.2 咔唑类系列化合物的分布与运移效应

油藏的生运聚分析资料表明^②,北三台地区的油气主要来自于西邻的阜康凹陷。阜康凹陷为准噶尔盆地东部的主要生油凹陷,主力烃源岩为中二叠统平泉组(P_{2p})半深湖—深湖相暗色泥岩,侏罗纪进入生烃高峰。油气形成后沿运载层、断裂和不整合面侧向及垂向运移至东邻的北三台隆起带,进入上二叠统梧桐沟组(P_{3wt})和中上三叠统小泉沟群(T_{2-3xg})砂砾岩储层聚集成藏。油气运移的差异导致了北 82 井、北 83 井和沙 108 井原油咔唑类化合物在组成和含量上的不同(表 1)。

北 82 井由于靠近生油凹陷(图 1),油气运移距离较短,原油具有相对较高的咔唑类化合物含量,达到 523.1μg/g(咔唑、甲基咔唑、二甲咔唑和苯并咔唑含量之和)。其中,二甲基咔唑的绝对浓度为 322.89μg/g,相对含量达到 61.73%,是咔唑类化合物的主要组成成分,苯并咔唑次之,相对含量为 20.17%;甲基咔唑含量最低。与北 82 井相比,北 83 井的油气运移距离

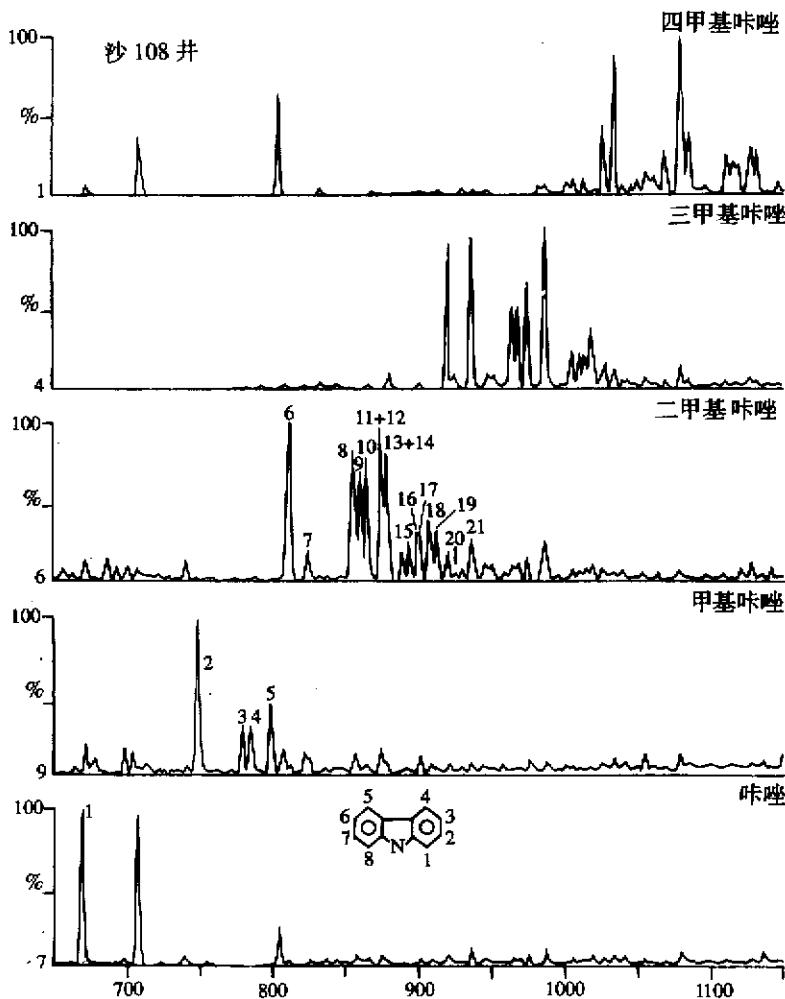


图 2 咔唑类化合物质量色谱图

Fig. 2 Mass chromatograms of carbazole compounds

较长,因地层中矿物的吸附作用,咔唑类化合物的含量有所下降,总含量降至 $378.97\mu\text{g/g}$ 。其中,二甲基咔唑仍为咔唑类化合物的主要成分,绝对浓度为 $159.34\mu\text{g/g}$,相对含量为 42.20% ;咔唑和甲基咔唑由于分子量相对较低,与矿物质的吸附作用较弱,运移能力相对较强;此外,由于矿物质的吸附与催化作用, C_n -咔唑($n \geq 2$)的 $-\text{CH}_3$ 可能发生脱落,造成咔唑和甲基咔唑含量的增加。北83井原油的咔唑和甲基咔唑的绝对浓度分别为 $145.79\mu\text{g/g}$ 和 $46.82\mu\text{g/g}$,相对含量为 38.35% 和 12.34% ,较北82井明显增高。苯并咔唑由于分子量较大,迁移能力相对较弱,易滞留于运载层中。所以,北83井原油中苯并咔唑的含量明显降低,绝对浓度为 $27.42\mu\text{g/g}$,相对含量仅为 7.23% 。沙108井原油亦经过较长距离的运移,具有与北83井相似的咔唑类化合物分布。

可以看出,沿油气运移方向(阜康生油凹陷→北三台凸起),咔唑类化合物的组成和含量会发生变化。总的趋势是咔唑类化合物的含量逐渐降低,高分子量的二甲基咔唑和苯并咔唑的含量亦逐渐减小,而低分子量的咔唑和甲基咔唑的含量会有所增加。

2.3 咔唑类异构体分布与运移效应

咔唑类化合物结构中 $-\text{N}-\text{H}$ 基团具有较强的化学活性,易与周围媒介发生强烈的吸附作用,但当 $-\text{N}-\text{H}$ 基团两侧或一侧受到取代烷基的屏蔽,就会减弱它的化学活性,而变得易于迁移。依据咔唑分子1~8碳位的烷基取代状况,可将咔唑异构体划分为三种类型:屏蔽型、部分屏蔽型和裸露型,它们的迁移能力依次为屏蔽型>部分屏蔽型>裸露型^[4]。苯并咔唑亦是如此,因苯环取代位置不同而具有不同的化学活性,苯并 a 咔唑的迁移能力要强于苯并 c 咔唑。

表1 北三台地区原油咔唑类化合物异构体组成

Table 1 Compositions of carbazole compounds in oils from Beisanta area

峰号	化合物	分子量	北82井 $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	沙108井 $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	北83井 $/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
1	咔唑	167	80.41	42.82	145.39
2	1-甲基咔唑	181	4.66	27.27	23.43
3	3-甲基咔唑	181	0.94	7.51	5.86
4	2-甲基咔唑	181	3.10	7.05	6.76
5	4-甲基咔唑	181	5.63	11.98	10.77
6	1,8-二甲基咔唑	195	36.78	48.75	22.41
7	1-乙基咔唑	195	3.62	8.99	2.74
8	1,3-二甲基咔唑	195	37.74	38.00	14.03
9	1,6-二甲基咔唑	195	34.38	28.96	11.88
10	1,7-二甲基咔唑	195	26.50	36.30	19.83
11+12	1,4-+4-E-咔唑	195	42.28	45.74	21.21
13+14	1,5-+3-E-咔唑	195	40.48	38.07	21.82
15	2,6-二甲基咔唑	195	9.72	9.70	4.44
16	2,7-二甲基咔唑	195	19.60	13.87	9.18
17	1,2-二甲基咔唑	195	18.42	13.84	9.20
18	2,4-二甲基咔唑	195	11.14	17.41	10.63
19	2,5-二甲基咔唑	195	9.52	14.45	8.54
20	2,3-二甲基咔唑	195	3.96	1.76	0.23
21	3,4-二甲基咔唑	195	28.75	11.05	3.20
22	苯并 a 咔唑	217	78.85	31.31	24.68
23	苯并 b 咔唑	217	3.32	2.77	0.63
24	苯并 c 咔唑	217	23.38	2.87	2.11

表2 北三台地区原油咔唑类异构体运移参数

Table 2 Migration parameters of isomers of carbazoles in oils from Beisantai area

参数	北82井	北83井	沙108井
1,8-二甲基咔唑 2,7-二甲基咔唑	1.88	2.44	3.51
1,8-二甲基咔唑 2,6-二甲基咔唑	3.78	5.05	5.03
C_2 -部分屏蔽型咔唑 C_2 -裸露型咔唑	1.46	1.59	1.85
苯并 a 咔唑 苯并 c 咔唑	3.38	11.43	10.91
油气运移方向	阜康凹陷	→	北三台凸起

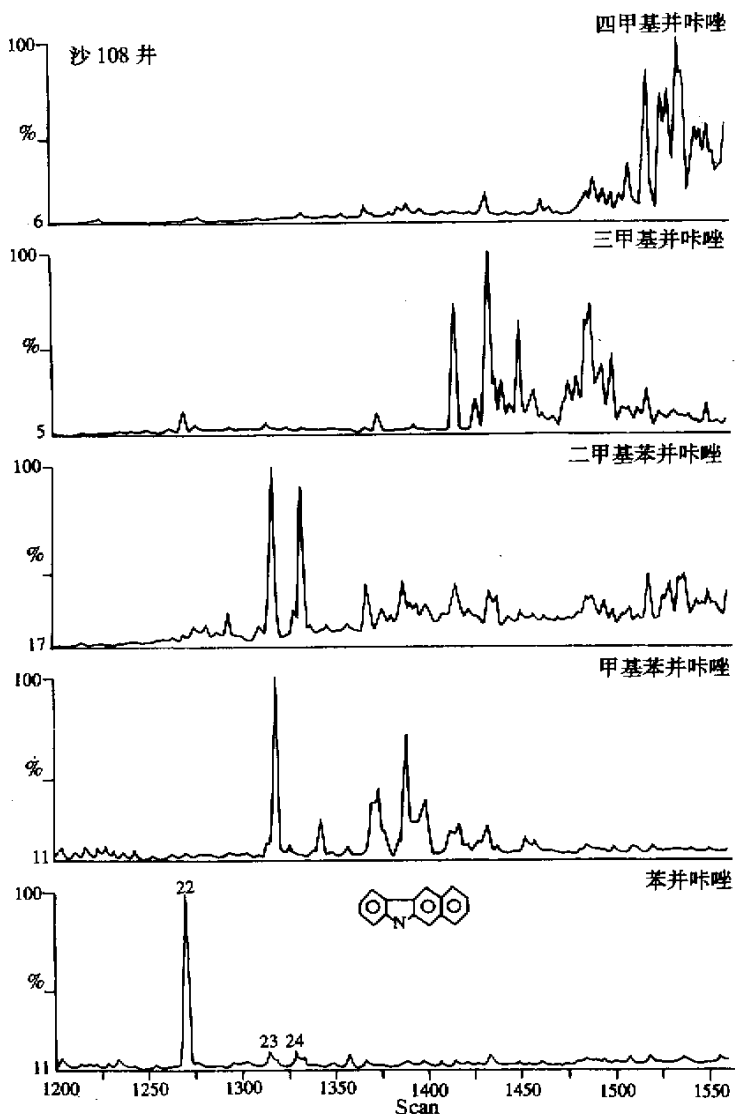


图 3 苯并咔唑类化合物质量色谱图

Fig.3 Mass chromatograms of benzocarbazoles

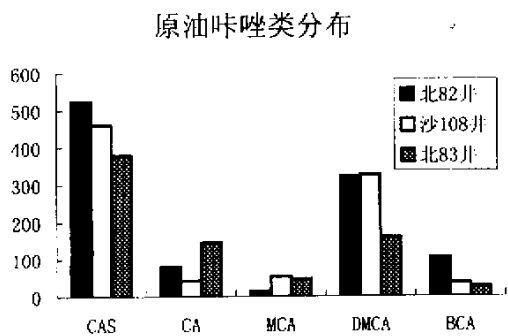


图 4 北三台地区原油中咔唑类化合物分布

Fig.4 Distribution of carbazole compounds in oils from Beisantai area junggar basin

采用不同类型烷基咔唑异构体和苯并咔唑异构体的比值作为参数,能够指示油气的运移方向。北 82 井原油 1,8-二甲基咔唑/2,7-二甲基咔唑、1,8-二甲基咔唑/2,6-二甲基咔唑、C₂-部分屏蔽型咔唑/C₂-裸露型咔唑和苯并[a]咔唑/苯并[c]咔唑的比值分别为 1.88、3.78、1.46 和 3.38;北 83 井原油的上述指标分别为 2.44、5.05、1.59 和 11.43;沙 108 井原油的上述指标分别为 3.51、5.03、1.85 和 10.91(表 2)。表明阜康生油凹陷形成的油气运移至北 83 井或沙 108 井地区,具有屏蔽效应的二甲基咔唑异构体及苯并[a]咔唑的相对含量都有所增加,呈现明显的运移分馏效应。其中,苯并咔唑的运移效应要优于烷基咔唑化合物,可作为良好的油气运移指标。

3 结论

通过对准噶尔盆地北三台地区湖相原油中咔唑类化合物的分析,可以得出以下几点结论:

① 对于同源油气而言,运移作用是控制原油中咔唑类化合物分布的重要因素。

② 沿油气运移方向,咔唑类化合物具有明显的运移分馏效应。总的趋势是咔唑类化合物含量逐渐降低,高分子量的烷基咔唑和苯并咔唑化合物的含量逐渐减少,而低分子量咔唑和甲基咔唑,以及具屏蔽效应的二甲基咔唑和苯并咔唑异构体的相对含量逐渐增加。

③ 苯并咔唑化合物的运移分馏效应优于烷基咔唑类化合物,可作为良好的油气运移指标。

④ 利用咔唑类化合物的运移分馏效应,可有效地指示油气运移方向。

参 考 文 献

1 张敏,梅博文,向廷生. 原油中的咔唑类化合物[J]. 科学通报,

1997, 42(22):2411~2413

2 朱杨明,傅家漠,盛园英,向廷生等. 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):2528~2531

3 李素梅,王铁冠,张爱云,郭绍辉等. 原油中吡咯类化合物的地球化学特征及其意义[J]. 沉积学报,1999, 17(2):312~317

4 Li Maowen, Larter S R, Stoddart D, et al. 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[J]. Geological Society Special Publication, No. 86, 1995, 103~123

5 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, 15(2):184~187

6 刘洛夫,康永尚. 运用原油中吡咯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, 24(5):475~482

7 张敏,龙长河,张俊,张春明等. 塔北地区三叠系油藏原油中性含氮化合物和烷基苯酚的运移分馏作用[J]. 沉积学报,2001, 19(1):150~155

Geochemical Characteristics of Carbazole Compounds in Lacustrine Oils from Beisantai Area, Junggar Basin

ZHANG Zhong-ning¹ CHEN Guo-jun² XUE Lian-hua¹ WANG Qi¹

1(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

2(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract Rich carbazole compounds, including carbazole, alkylcarbazoles, benzocarbazoles and alkylbenzocarbazoles, were detected by GC/MS in lacustrine oils from Beisantai area, Junggar Basin. Changes in contents of carbazoles and its isomers indicate that there exists an obvious migration fractionation. From Fukang depression to Beisanta uplift, the concentrations of carbazole compounds and its benzocarbazoles have decreased during oil migration, but the relative contents of carbazole, methylcarbazoles and isomers with shield effects have increased. The results indicate that the distributions of carbazole compounds in oils of the same origin are mainly controlled by the oil migration, and they have potential significance in reseaching oil migration.

Key words carbazole compounds, oil migration, Beisantai area, Junggar Basin