科 学 通 报
第 42 卷 第 4 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 2 月

【研究简报】

咔唑类化合物在油气运移研究中的应用初探

刘洛夫 徐新德 毛东风 于会娟
(石油大学地球科学系,北京 102200)

关键词 咔唑类化合物 油气运移

对含氮化合物进行了广泛而深入的研究,特别是在咔唑类化合物在油气运移中的应用研究方面取得了重要的进展[3],而国内的研究尚属空白. 根据前人的研究表明[3],含氮化合物中的咔唑类受沉积环境、有机质成熟度、母源的影响很小,而主要受运移因素影响,是研究油气初次运移、二次运移的可靠指标. 根据链烷基咔唑类化合物 1,8 位上的取代基情况可把链基咔唑分为三类(图 1):第一类(G1)为 1,8 位上的吡咯氢原子均被链烷基所取代;第二类(G2)为 1,8 位上任一氢原子被链烷基取代;第三类(G3)是该两位置上均为氢原子饱和,没有链基. 第一类由于 9 位上的氢原子受 1,8 位上的链基屏蔽程度高,极性小,因而其运移速度快. 第三类化合物中 9 位上的吡咯氢原子的屏蔽程度低(裸露),极性大,运移速度最慢. 第二类则居中. 对于苯并咔唑和二苯并咔唑,可能因其分子较大,其运移速度比链烷基咔唑的小. 因此,原油含氮化合物中的 G1,G2 和 G3 咔唑类的含量及链基咔唑/(链基咔唑 + 链基苯并咔唑)比值能反映油气运移的距离和方向. 随着运移距离的增大,G3 的浓度越来越小,而 G1 和 G2 的浓度则相对增加;链基咔唑/(链基咔唑 + 链基苯并咔唑)比值应当越来越大.

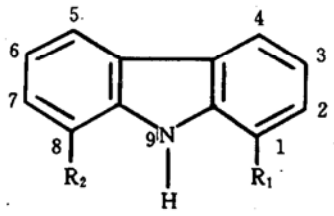


图 1 咔唑类化合物结构图
G1——吡咯氢原子全屏蔽,R_1, R_2 = C_nH_{2n+1}($n \geqslant 1$); G2——吡咯氢原子部分屏蔽,R_1 = H, R_2 = C_nH_{2n+1}或 R_2 = H, R_1 = C_nH_{2n+1}($n \geqslant 1$); G3——吡咯氢原子裸露, $R_1 = R_2 = H$

1 样品

所分析的原油样品来自塔里木盆地群 5 井和群 4 井. 群 5 井油样来自 4 884.4 m(下石炭统),群 4 井油样来自 4 857.88～4 890 m(下石炭统).

2 实验

原油样品的分离、分析按下面的流程进行(图 2).

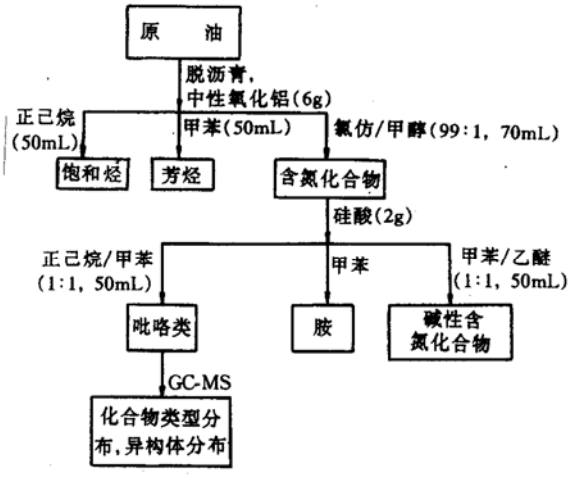


图 2 分离、分析流程图

3 结果与讨论

我们在群 5 井和群 4 井原油中检测到大量的链烷基咔唑类化合物(表 1 和图 3). 这些化合物包括咔唑、甲基咔唑、二甲基咔唑、乙基咔唑、C_3-咔唑、C_4-咔唑、C_5-咔唑、C_6-咔唑和C_7-

表 1　塔里木盆地群 5 井、群 4 井原油链基咔唑化合物组成[a)]

峰号	化合物	含量/%		结构类型	G1/%		G2/%		G3/%	
		群 5 井	群 4 井		群 5 井	群 4 井	群 5 井	群 4 井	群 5 井	群 4 井
1	咔唑	2	1	G3						
2	1-甲基咔唑	4	3	G2						
3	3-甲基咔唑	1	1	G3						
4	2-甲基咔唑	2	1	G3			44	50	56	50
5	4-甲基咔唑	2	1	G3						
6	1,8-二甲基咔唑	4	5	G1						
7	1-乙基咔唑	1	1	G2						
8	1,4-二甲基咔唑	2	5	G2						
9	1,5-二甲基咔唑	2	4	G2						
10	3,6-二甲基咔唑	3	5	G3	17	14	21	31	62	55
11	2,6-二甲基咔唑	4	5	G3						
12	2,7-二甲基咔唑	4	5	G3						
13	1,2-二甲基咔唑	0.4	1	G2						
14	3,5-二甲基咔唑	2	3	G3						
15	2,4-二甲基咔唑	1	1	G3						
16	2,5-二甲基咔唑 + C_3 咔唑	1	1	G3						
	C_3 咔唑	23	29							
	C_4 咔唑	23	21							
	C_5 咔唑	8	4							
	C_6 咔唑	8	2							
	C_7 咔唑	3	1							

a) 峰号见图 3. 含量占表中所列化合物的百分数;G1, G2 和 G3 的总和为 100%

咔唑. 在甲基咔唑和二甲基咔唑中又进一步检测到多个异构体(表 1). 二甲基咔唑的含量最大,在群 5 井、群 4 井原油中分别为 24.4% 和 36%. C_3-咔唑的次之,分别为 23% 和 29%. C_4-咔唑的也较大,分别为 23% 和 21%. 其他的依次为甲基咔唑、C_5-咔唑、C_6-咔唑、C_7-咔唑和咔唑. 而苯并咔唑和二苯并咔唑则没有检测到. 即链基咔唑/(链基咔唑 + 链基苯并咔唑)比值为 1. 说明这两口井的原油已经过了长距离的运移,苯并咔唑和二苯并咔唑在运移通道中大量损失,致使其含量大大下降,以致不能被检测到. 这证实了该区原油经历了长距离的运移,而不是石炭系自生自储的油气,与芳烃等资料所得的结论是一致的. 链烷基咔唑类在这两口井原油中的分布不同,在群 5 井原油的甲基咔唑和二甲基咔唑中,G3 类化合物的含量(分别为 56% 和 62%,表 1)比在群 4 井原油中的(分别为 50% 和 55%)要高,而 G2 类化合物的含量在群 4 井原油中(分别为 50% 和 31%)比在群 5 井原油中的(分别为 44% 和 21%)要高. G1 类化合物(即 1,8-二甲基咔唑)在该两样品中的含量相近,且在群 4 井油样中略低,可能是由于分析误差引起的. 我们认为上述的结果是由于原油在储层中的侧向运移所造成的,即原油先沿群 5 井附近的断层从下古生界生油岩向上运移至石炭系储层中,然后顺层向东二次运移至群 4 井油气藏. 这一认识与贾承造等[1)]用油气差异聚集理论所解释的群苦恰克油气田油气运移从西向东的结论完全一致.

含氮化合物成功的分离和分析对象塔里木这样具有多期生油、多期运移、多期成藏、多期破坏的含油气盆地的油气运移具有极其重要的意义.

1)贾承造等. 塔里木盆地油气藏形成条件及油气富集规律. 1995

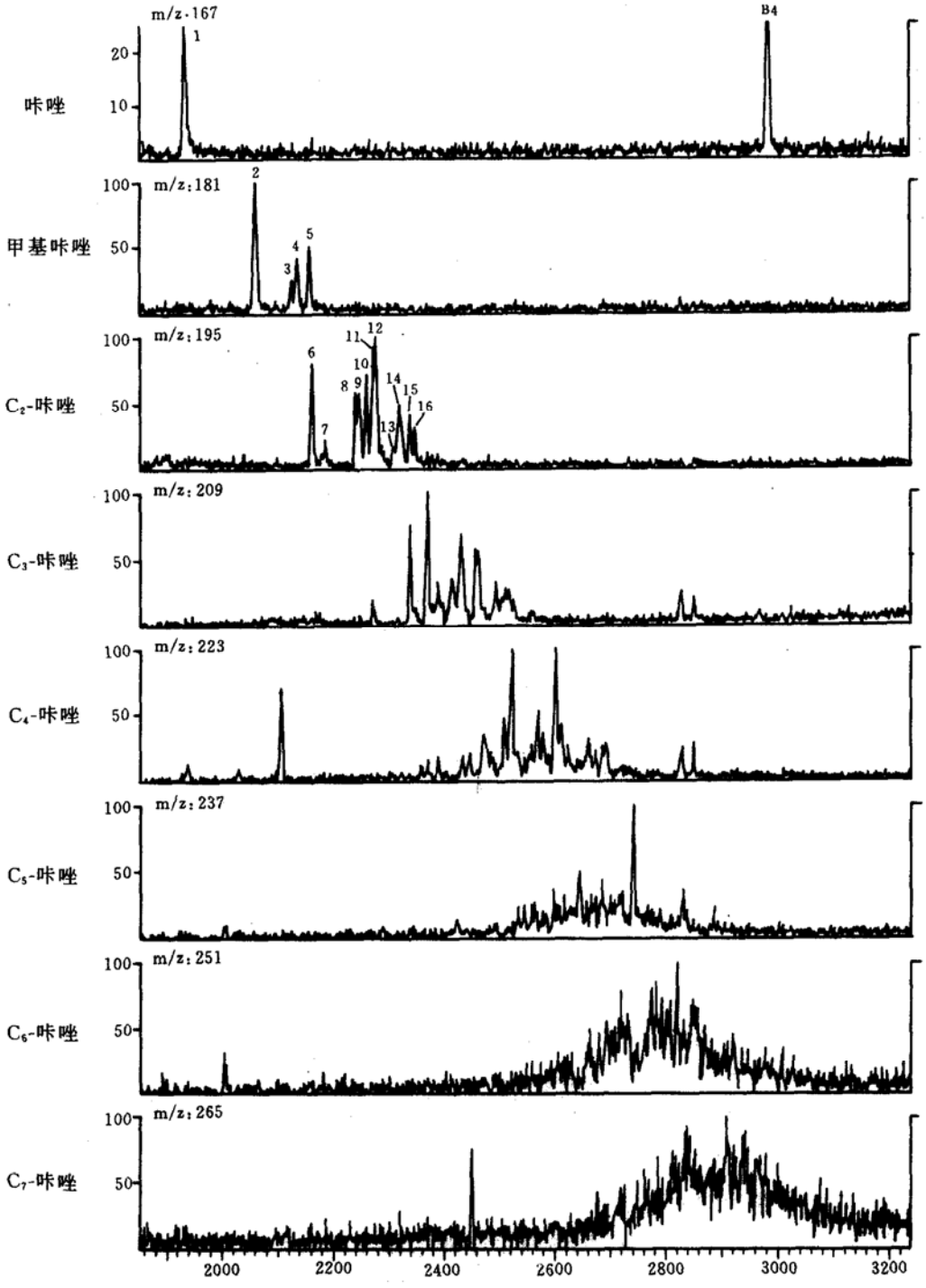


图 3 群 5 井原油链基咔唑化合物质量色谱图

1——咔唑, 2——1-甲基咔唑, 3——3-甲基咔唑, 4——2-甲基咔唑, 5——4-甲基咔唑, 6——1, 8-二甲基咔唑, 7——1-乙基咔唑, 8——1-4 二甲基咔唑, 9——1, 5-二甲基咔唑, 10——3, 6-二甲基咔唑, 11——2, 6-二甲基咔唑, 12——2, 7-二甲基咔唑, 13——1, 2-二甲基咔唑, 14——3, 5-二甲基咔唑, 15——2, 4-二甲基咔唑, 16——2, 5-二甲基咔唑 + C_3 咔唑

致谢 本工作为国家教育委员会和中国石油天然气总公司基金部分资助项目.

科 学 通 报
第 42 卷 第 4 期 Chinese Science Bulletin 1997 年 2 月

【研究简报】

有孔虫指示的珠江口全新世风暴潮沉积信息

黄光庆①② 严维枢①
(①香港大学地球科学系,香港;②广州地理研究所,广州 510070)

关键词 有孔虫 风暴潮沉积 珠江口

珠江口每年大约受 12 个台风袭击,是我国受台风影响最严重的地区之一. 近年来对香港的部分海滩观测发现,一次强台风引起的巨浪可卷走 1 m 厚的海滩砂. 有理由相信,在珠江口全新世沉积序列中台风暴潮起着十分重要的作用. 然而,至今尚未有人对其作过研究. 选择有孔虫作为风暴环境的指示物,是因为其至少具备以下几个特点:(1)在沉积物中含量丰富;(2)容易区分和鉴别;(3)对环境条件,如盐度、水深等反应敏感;(4)大小和形态与一般沉积颗粒相似,壳径多处于砂和粉砂级,死亡后的壳体易被搬运和分选. 研究河口相有孔虫群的性质可以指示水动力搬运作用的强度[1]. 风暴期间,强烈的风牵引流和巨浪致使大量的有孔虫壳游离海底而被搬运. 因而,风暴层中的有孔虫组合性质必然与正常沉积层中的不同.

1 方法

考虑到现代风暴潮一般只能改造几个厘米厚的海底沉积物[2],风暴层厚度很少有超过 30 cm[3],同时又要考虑样品量的代表性,本项研究对珠江口 3 个不同位置的钻孔进行了切片式样品采集,厚度和间距小于 5 cm 或连续采集,样品量不小于 20 mL. 样品经过 0.063 mm 筛孔进行湿洗,烘干后再通过 CCl_4 重液浮选,所有在浮出物和剩余物中出现的有孔虫都经鉴定和壳径测量. 壳径是根据通过壳体中心的 3 个互相垂直的直径的平均值来确定的. 通过测试 34 个常见属种的 300 多个壳体在静态水柱中的沉降速率,来评估沉积物中有孔虫群分选特征.

2 有孔虫壳体沉降速率和当量直径

有孔虫的搬运和交换主要通过悬浮方式进行[4,5]. 要使有孔虫壳悬浮,风暴流的垂向速度应等于或大于壳体的沉降速率. 因而,有孔虫沉降速率可代表其搬运和群体改造程度的指

参 考 文 献

1 Li M, Larter S R, Stoddart D, et al. Liquid chromatographic separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geochemical samples. Anal Chem, 1992, 64: 1 337～1 344
2 Stoddart D P, Hall P B, Larter S R, et al. The reservoir geochemistry of the Eldfish field, Norwegian North Sea. In: Cubitt J M, England W A eds. The Geochemistry of Reservoirs, Geological Society Special Publication, 1995, 86: 257～279
3 Li M, 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 Reserviors, Geological Society Special Publication, 1995, 86: 103～123

(1996-04-09 收稿,1996-08-26 收修改稿)