

惠民凹陷临南地区古近系沙三段咪唑类含氮化合物的地质意义

王青春¹ 贺 萍¹ 武新民² 王对兴¹

(1. 石家庄经济学院资源学院, 河北 石家庄 050031; 2. 振华石油控股有限公司, 北京 100031)

摘要:分析和研究了 69 个样品的咪唑类含氮化合物数据, 认为惠民凹陷临南地区沙三段咪唑类含氮化合物中的咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑及苯并咪唑等, 与埋藏深度、成熟度和沉积环境之间关系密切。因此今后研究过程中可以考虑部分咪唑类含氮化合物的含量和比值作为成熟度指标和指相标志。

关键词:咪唑类含氮化合物; 成熟度; 沉积环境

中图分类号: P593 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3657(2009)05-1138-07

地质体中的含氮有机化合物主要是沉积生物体中氨基酸的演化产物。它们的形成及其组成与有机质的演化程度及沉积相密切相关。19 世纪初期, 众多学者开始关注含氮化合物, 有关有机氮化合物的研究对石油有机成因理论的形成起了重大作用。目前咪唑类含氮化合物在石油运移中应用研究较多^[1-9], 但有关其与有机质演化、成熟度及沉积环境等方面的关注较少。国外的一些学者已注意到成熟度和岩性对中性吡咯氮化合物的组成和分布的影响^[10-11]。笔者通过惠民凹陷临南地区沙三段的样品分析, 研究了咪唑类含氮化合物含量和组成与埋藏深度、成熟度及沉积相的关系, 探讨了该类化合物的含量和比值作为成熟度指标和沉积相指相标志的可能性。

惠民凹陷地处渤海湾盆地济阳拗陷西部, 是发育在华北地台上的中、新生代裂谷盆地。临南地区位于惠民凹陷的西南部地区, 主要包括中央隆起带、临南洼陷及其以南地区。其北为滋镇洼陷, 南为鲁西隆起, 西为临清拗陷的莘县凹陷, 东为青城凸起和里则镇洼陷, 东西长约 80 km, 南北宽约 30 km, 面积约

2400 km²(图 1)。

1 样品采集及实验

本次研究在惠民凹陷临南地区采集不同深度的生油岩(以泥岩为主)样品 34 个, 原油样品 35 个, 样品信息如表 1 和表 2 所示。

34 个生油岩样品均取自古近系沙三段的半深湖-深湖相泥岩, 埋深为 1750.30~3937.58 m, 岩性多为钙质泥岩, 其次为泥灰岩、泥灰质泥岩或泥灰质白云岩, 具有一定代表意义。样品的最高热解峰温(T_{\max})为 428~447°C, 热转化率($S_1/(S_1+S_2)$)为 0.01~0.18, 姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph)为 1.14~6.56, 多数在 2.0 以上, 表明其成熟度范围跨于未熟到中等成熟演化阶段。生油岩的有机碳含量(TOC)为 0.16%~2.62%, 有机质类型属 II 型。

35 个原油样品的样品特征有比较大的差别。曲堤油田的原油中芳烃较多, 饱和烃组分较少, 饱芳比值一般小于 3.0, 均值为 2.68; 临南油田的原油饱芳比值较高, 均在 3.0 以上, 均值为 3.72。另外原油的

收稿日期: 2009-02-19; 改回日期: 2009-06-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(40672071, 40873018)及河北省自然科学基金项目(D2008000534)资助。

作者简介: 王青春, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 主要从事储层沉积学及沉积盆地流体矿产研究和教学工作;

E-mail: wang-qingchun@126.com。

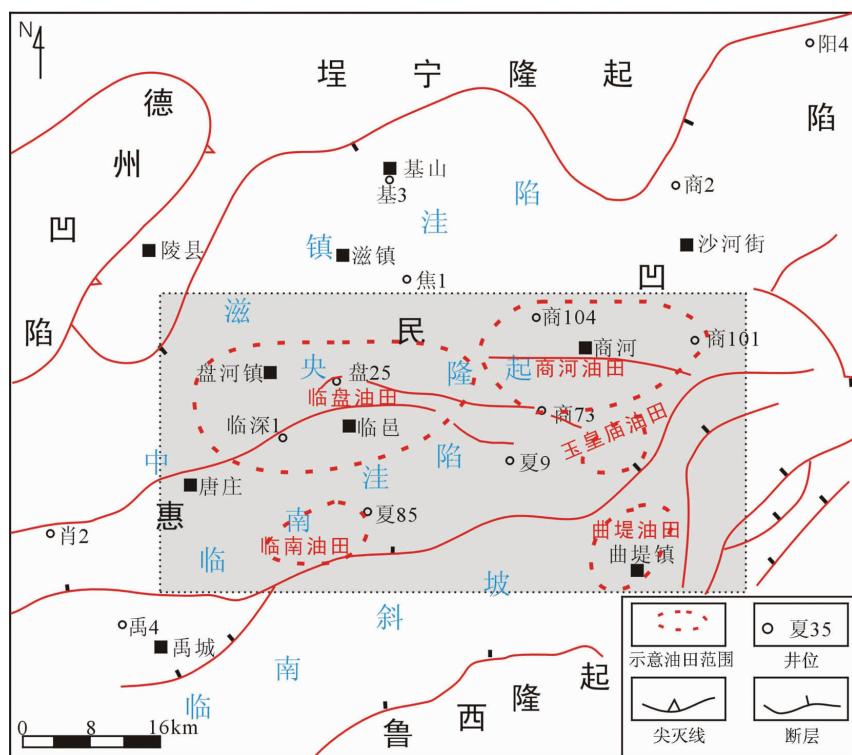


图 1 研究区构造位置图

Fig.1 Tectonic location of the study area

Pr/Ph 和成熟度也随着地区不同而有差别, 北部临盘和商河油田的原油 Pr/Ph 介于 1.0~1.4, 南部曲堤油田为 1.2~1.6, 临南油田在 1.7~2.0, 表明这些原油的成油母质是在不同的沉积环境下沉积的。

生油岩的咪唑类含氮化合物分离采用两步柱层析法。首先将生油岩抽提物用石油醚沉淀去除沥青质, 然后用中性氧化铝柱层析进行第一步分离, 分别用正己烷、甲苯和氯仿/乙醇混合溶剂冲脱饱和烃、芳烃和含氮组分; 接着用硅胶柱层析对含氮组分进行第二步分离, 分别用正己烷/甲苯(1:1)、甲苯和甲苯/乙醚(1:1)依次冲脱中性吡咯氮、胺和碱性吡啶氮组分; 最后进行中性氮组分的 GC/MS 分析。

GC/MS 分析前, 在中性氮组分中加入 N-苯基咪唑作为内标以进行绝对定量。这个内标化合物在地质样品中并不存在。每个化合物的绝对含量用下式计算: 化合物含量 ($\mu\text{g/g}$) = (化合物峰面积/内标峰面积) × (标样质量 (μg) ÷ 样品质量 (g))。然后用 MID(多离子检测) GC/MS 方式对这类化合物进行分析, 用 m/z 167+14n 和 m/z 217+14n 系列质量色谱检测 C0~C5 烷基咪唑和苯并咪唑两个系列化合

物, 对咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑(包括已基咪唑)和苯并咪唑等进行定性。化合物定性方法依据文献资料^[2]。

原油样品中含氮化合物的提取相对较为简单, 不再赘述。

2 咪唑类含氮化合物的热演化规律及形成机制探讨

2.1 咪唑类含氮化合物各主要组分的深度变化

2.1.1 咪唑

在 3500 m 深度以上的生油岩样品中, 咪唑在中性含氮化合物中的相对含量在所测定的含氮化合物中是最高的。在 3500 m 以下的样品中, 如 X-50 (深度 3612 m)、L-86 (深度 3708 m)、X-38 (深度 3885 m) 三口井(表 2)咪唑的含量很低, 这可能是源岩发生了排烃作用的原因。因为该研究区生油岩埋深达 3500 m 时, 各项成熟度参数如总有机碳含量、氯仿沥青 A、烃含量等才达到了生烃的上限值, 而其下限值是在 3800 m 左右才达到的(图 2)。也就是说生油岩的主要生烃深度是在 3500~3800 m(图 2), 咪

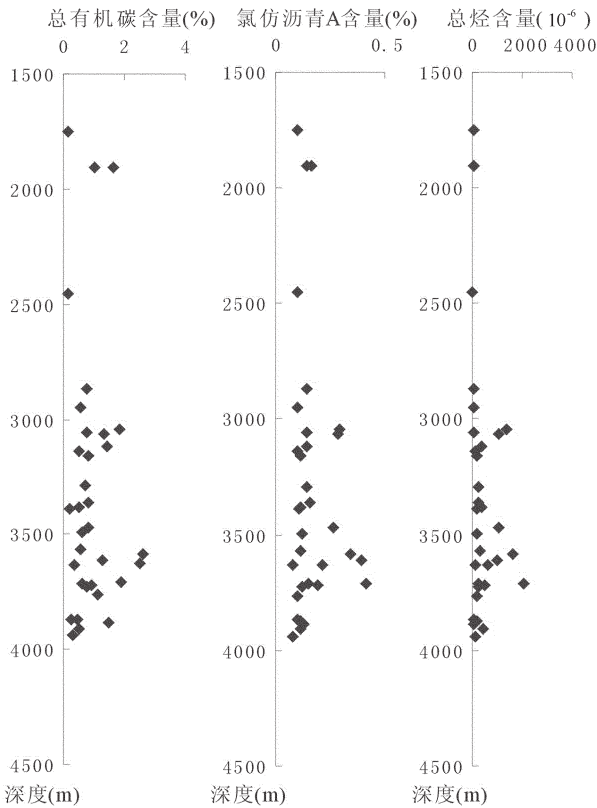


图2 有机质生烃演化剖面

Fig.2 Evolution section of organic hydrocarbon generation

啉相对含量的变化趋势与主生烃深度有着某种内在联系。

2.1.2 甲基咪唑

生油岩中甲基咪唑的含量也比较高,1-、2-、3-、4-甲基咪唑四个异构体的相对含量随深度和成熟度的增加有规律性的变化。1-甲基咪唑的相对含量始终都是最高的,而其他异构体的相对含量随深度则有较大的变化。在较浅处2-、3-、4-甲基咪唑的含量是依次增加的,因而较浅处甲基咪唑的整体分布呈不对称的“V”字形;当深度增加到一定值(2500 m左右)时,成熟度也增加到了一定程度,2-、4-甲基咪唑的相对含量开始有所下降,3-甲基咪唑的相对含量有所增加,四个组分的分布形态呈倒“N”字形(图3)。

2.1.3 二甲基咪唑

从图3可以看出,在二甲基咪唑中,2,6-+2,7-二甲基咪唑和3,5-二甲基咪唑是含量最高的,从1,8-、1,4-、1,5-、3,6-到2,6-+2,7-二甲基咪唑,各组分的相对含量为上升趋势,从3,5-到2,4-、2,5-二甲基咪唑,其相对含量基本上是减少的。

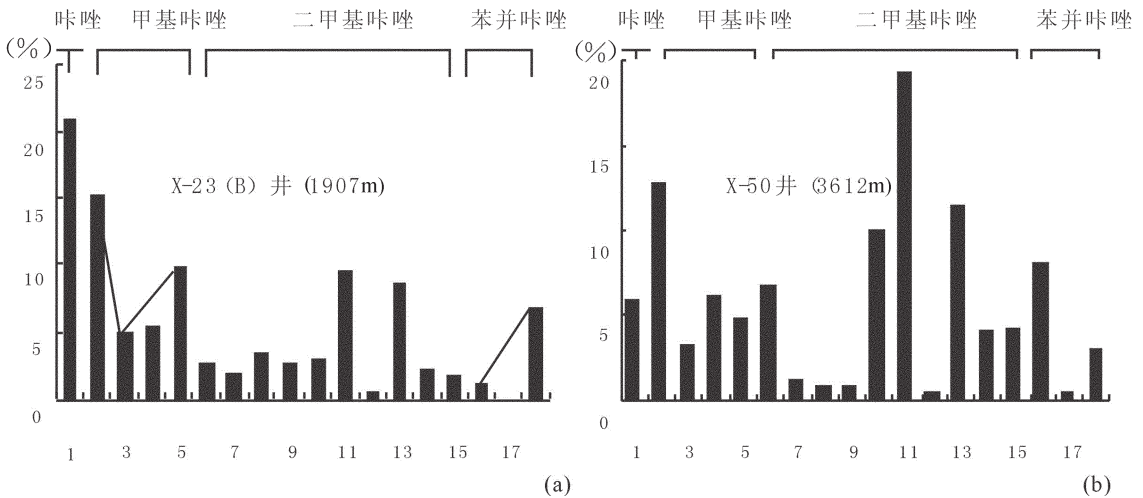


图3 生油岩样品中咪唑类含氮化合物相对含量(%)

横坐标:1—咪唑,2—1-甲基咪唑,3—2-甲基咪唑,4—3-甲基咪唑,5—4-甲基咪唑,6—1-乙基咪唑,7—1,8-二甲基咪唑,8—1,4-二甲基咪唑,9—1,5-二甲基咪唑,10—3,6-二甲基咪唑,11—2,6-+2,7-二甲基咪唑,12—1,2-二甲基咪唑,13—3,5-二甲基咪唑,14—2,4-二甲基咪唑,15—2,5-二甲基咪唑,16—苯并[a]咪唑,17—苯并[b]咪唑,18—苯并[c]咪唑

Fig. 3 Relative contents (%) of carbazoles in source rock samples

Abscissa: 1-Carbazole; 2-1-Methyl carbazole; 3-2- Methyl carbazole; 4-3- Methyl carbazole; 5-4- Methyl carbazole; 6-1-Ethyl carbazole; 7-1,8- Dimethyl carbazole; 7-1,8- Dimethyl carbazole; 8-1,4- Dimethyl carbazole; 9-1,5- Dimethyl carbazole; 10-3,6- Dimethyl carbazole; 11-2,6-+2,7- Dimethyl carbazole; 12-1,2- Dimethyl carbazole; 13-3,5- Dimethyl carbazole; 14-2,4- Dimethyl carbazole; 15-2,5- Dimethyl carbazole; 16-Benzo[a] Carbazole; 17- Benzo[b] Carbazole; 18- Benzo[c] Carbazole

2.1.4 苯并咪唑

生油岩中的苯并咪唑系列中以苯并[a]咪唑和苯并[c]咪唑为主,苯并[b]咪唑的含量很少。在样品中,由苯并[a]、[c]咪唑的相对含量可将苯并咪唑的分布形态分为“上升型”和“下降型”两种。从相对含量图(图 3)上可以看出,浅部的低熟源岩中,苯并咪唑的分布为上升型,深部高熟源岩中则以下降型为主。这与前人的研究完全一致,亦即随着深度的增加,苯并[a]咪唑的含量是逐渐增加的,而苯并[c]咪唑的含量是逐渐减少的。由此可见成熟度是影响苯并咪唑组成和分布的重要因素,但具体的演化机制还需进一步研究。

2.2 咪唑类含氮化合物的成因探讨

样品中咪唑类含氮化合物主要包括咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑和苯并咪唑四个系列。在 1700~2900 m 这个深度范围内,各组分的含量都很低(图 4-a~e),咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑、三甲基咪唑和苯并咪唑的含量仅为 $12.56 \mu\text{g/g} \sim 73.47 \mu\text{g/g}$ 、 $19.47 \mu\text{g/g} \sim 163.01 \mu\text{g/g}$ 、 $20.35 \mu\text{g/g} \sim 266.42 \mu\text{g/g}$ 、 $27.35 \mu\text{g/g} \sim 162.85 \mu\text{g/g}$ 和 $4.37 \mu\text{g/g} \sim 28.50 \mu\text{g/g}$ 。

随着深度的增加,地层温度升高,生油岩热成熟度增加,在 3000 m 左右各组分的绝对含量急剧增加,咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑、三甲基咪唑和苯并咪唑的含量,分别为 $1.53 \mu\text{g/g} \sim 695.10 \mu\text{g/g}$ 、 $42.1 \mu\text{g/g} \sim 1023.56 \mu\text{g/g}$ 、 $84.96 \mu\text{g/g} \sim 1102.86 \mu\text{g/g}$ 、 $13.95 \mu\text{g/g} \sim 517.95 \mu\text{g/g}$ 和 $32.36 \mu\text{g/g} \sim 600.19 \mu\text{g/g}$,最大值出现在 3700~3800 m。

研究区生油岩的主要生烃深度在 3500~3800 m (图 2)。上述咪唑类含氮化合物含量随深度的变化规律与生油岩生烃深度较为一致,这表明咪唑类含氮化合物的含量变化与成熟度之间具有相关性,至少对于惠民凹陷临南地区而言,其生油岩和原油中的咪唑类含氮化合物如咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑等的含量随埋藏深度的增加趋势与生烃作用过程是非常一致的,这种增加的趋势一直持续到主生烃深度的下限。由此可见,咪唑类含氮化合物可能并不是完全从有机沉积物中继承下来的,其含量是随主生烃期的出现而大量增加的。根据干酪根生油理论,在一定的热成熟条件下,裂解作用才能发生,生油作用才能开始,因而咪唑类含氮化合物可能也是以一定的成熟度为基础的,它们也可能产生于裂解作用,因此本文认为中性含氮化合物的出现可能与成岩作用

具有一定联系。

2.3 咪唑类含氮化合物作为成熟度指标的可能性

从有机质生烃演化剖面(图 2)和咪唑类含氮化合物含量深度演化剖面(图 4)来看,咪唑类含氮化合物各组分的含量都是随深度增加而增加的,导致各组分随深度增加的直接原由与成熟度演化关系密切。随着成熟度的提高,咪唑、甲基咪唑、二甲基咪唑、三甲基咪唑和苯并咪唑的绝对含量会增加,这与 Li Maowen et al^[2]研究 Duvernay 地层所得出的结论是一致的。此外,随着成熟度的提高,苯并[b]咪唑、1-己基咪唑、1-甲基咪唑、4-甲基咪唑的绝对含量增大的幅度也是相当大的。

由图 5 同样可以观察到咪唑类含氮化合物与成熟度指标之间的密切关系。1-甲基咪唑/(1-甲基咪唑+咪唑)、1-甲基咪唑/4-甲基咪唑、苯并[a]咪唑/苯并[c]咪唑、苯并[a]/(苯并[a]咪唑+苯并[c]咪唑)、2-/(2-甲基咪唑+咪唑)、3-/(3-甲基咪唑+咪唑)、4-/(4-甲基咪唑+咪唑)和 3-+2-甲基咪唑/咪唑等与成熟度的关系相当密切,这些含量和比值随深度的变化趋势与成熟度的演化剖面非常一致。因而,在今后的研究过程中可以利用这种相关性,把这些含量和比值作为成熟度指标来应用。当然,对于这些指标的适用性,还有待进一步研究。

2.4 咪唑类含氮化合物作为指相标志的可能性

源岩中的咪唑类含氮化合物来源于沉积有机质,不同沉积环境中沉积有机质的来源不同。海相沉积物的主要贡献者是浮游生物和细菌,某些特殊情况下也有高等植物。所有生物的软体部分都含有的蛋白质、类脂和碳水化合物,在高等植物中还有木质素。类脂和类似类脂物质的组分在石油形成中起着关键作用。这些组分在不同生物体中的相对比例是不同的,海洋浮游生物的组成以蛋白质占优势(达 50%以上),类脂物(5%~25%)和碳水化合物(<40%)有一定的变化范围;高等陆生植物主要由纤维素(30%~50%)和木质素(15%~25%)组成,蛋白质平均含量仅占 3%或更少,但有时达 10%;细菌有机质含有约 50%的蛋白质,约 10%的类脂物和 20%的细胞壁物质(包括主要由多糖、类脂物和一些蛋白质组成的细胞壁)。由此可见,不同的生物来源所生成的咪唑类含氮化合物肯定是有差别的,而不同的生物来源主要是因为不同的沉积环境和物源输入,所以说沉积环境对中性含氮化合物也起着不可低估的作用。

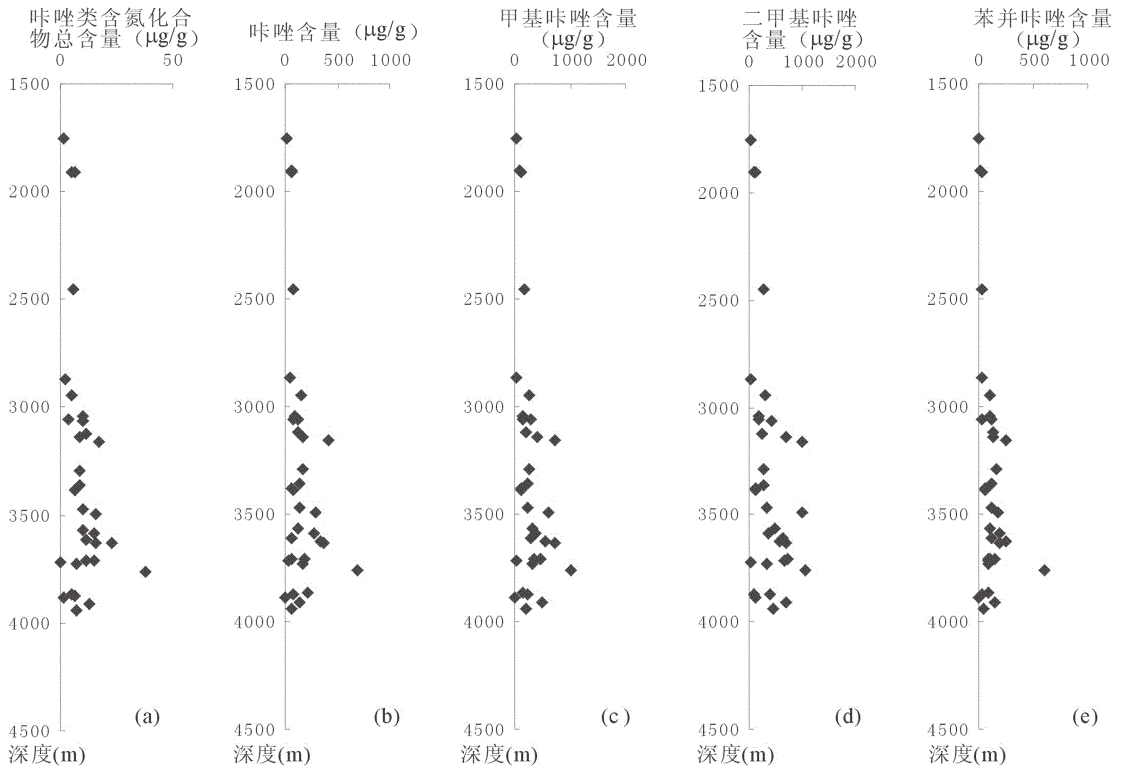


图4 生油岩样品中咔唑类含氮化合物含量(a~e)深度演化剖面

Fig.4 Deep evolution section of carbazoles contents (a~e) of source rock samples

另外,沉积条件不同,沉积有机物中有机氮的成岩条件不同,同样也会影响中性含氮化合物不同的组成和分布。如形成于两种不同环境——海退、海进的上、下 Keg River 地层中咔唑的组成和分布就有所不同,上 Keg River 地层中的有机氮以 C4~C5 咔唑为主,下 Keg River 地层则以咔唑、1-甲基咔唑和苯并[c]咔唑为主,这表明不同的沉积环境和母源输入控制着咔唑的分布,咔唑类含氮化合物可以作为沉积环境的指相标志(Bakel 和 Philp, 1990)。

惠民凹陷临南地区原油中咔唑类含氮化合物受沉积相的影响也是相当明显的。研究区南部油源区属扇三角洲前缘亚相沉积,处于半深-浅湖相带,其 Pr/Ph 值较高(1.2~2.0);北部油源区则不同,属于前扇三角洲亚相沉积,水体较深,还原性较强,其 Pr/Ph 值较低(1.0~1.4)。对于甲基咔唑来说,从 1-、2-、3-到 4-甲基咔唑的相对含量,北部原油表现为“下降型”;南部原油则表现为“V”字形,1-甲基咔唑的相对含量最多,2-甲基咔唑的相对含量最少,3-、4-甲基咔唑的相对含量介于两者之间。对于二甲基

咔唑来说,南部原油中 2,6-+2,7-二甲基咔唑的相对含量最多,总体上呈金字塔形分布;北部原油的 2,6-+2,7-和 1,2-二甲基咔唑的相对含量都比较高,总体上呈现为“凸”字形。对于苯并咔唑来说,不论是南部原油还是北部原油,苯并[a]咔唑的相对含量都是最多的,其次为苯并[c]、[b]咔唑。对于这两个油源区而言,它们的成熟条件、运移条件和构造演化条件都是相近的,唯有沉积条件和母源输入条件是不同的。这说明,沉积环境对中性含氮化合物的生成、演化、组成和分布有很大影响。

3 结论

咔唑类含氮化合物可以作为成熟度指标。惠民凹陷临南地区沙三段生油岩中的咔唑类含氮化合物在 3000 m 以上的含量相当少,当深度增加时,由于成熟度的增加,咔唑类含氮化合物各组分的含量急剧增加,直到主生烃深度这种增加的趋势才停止,这说明生油岩和原油中的咔唑类含氮化合物有可能是在裂解生烃作用中与烃类同步产生的。

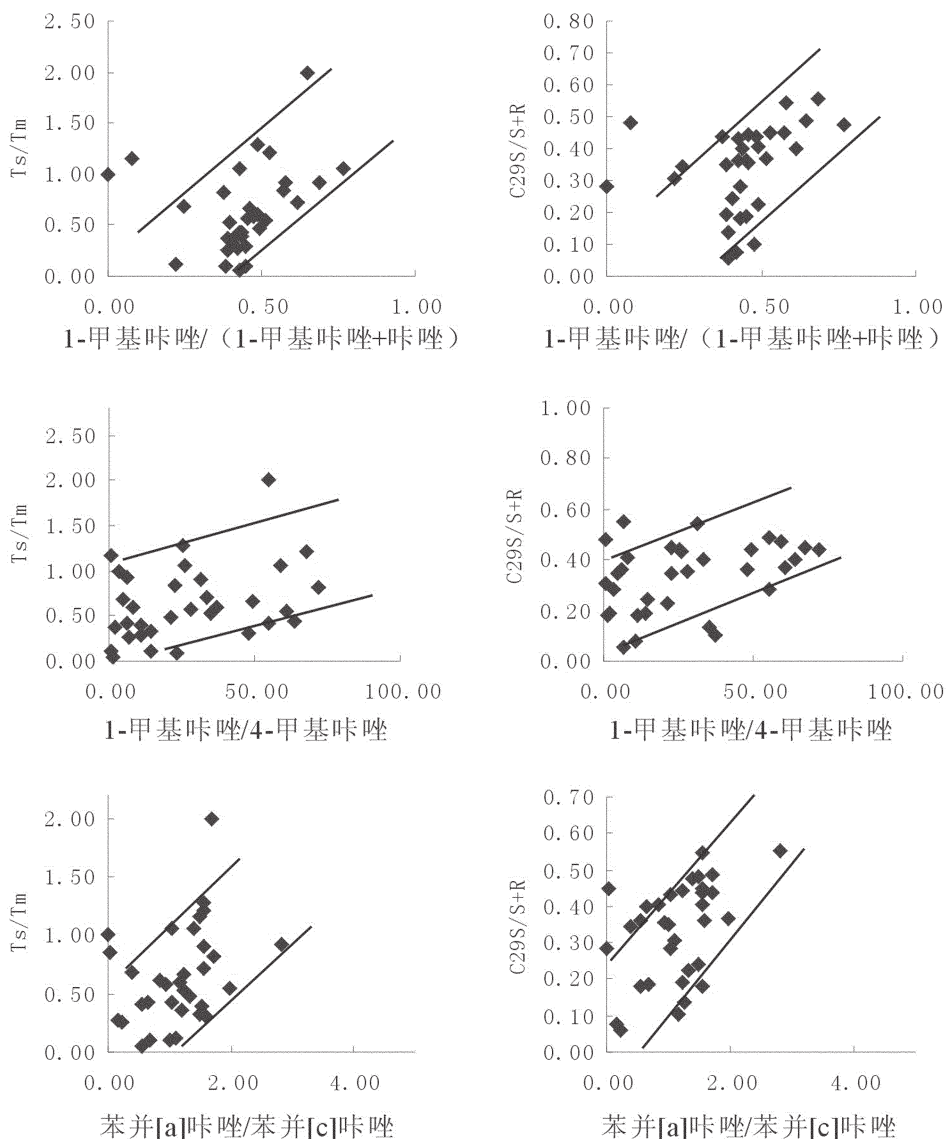


图 5 生油岩咔唑类含氮化合物成熟度指标与 T_s/T_m 、 $C_{29}S/S+R$ 相关图

Fig.5 Correlagram between T_s/T_m , $C_{29}S/S+R$ and maturity indexes of carbazoles in source rock samples

咔唑类含氮化合物可以作为指相标志。南部油源区和北部油源区的原油中的咔唑类含氮化合物在组成和分布特征上存在着明显的差异，两个油源区在地质背景上是基本相同的，成熟条件和运移机制基本上也是一致的，所以说这种差别很可能是沉积环境不同造成的。

应该大力开展咔唑类含氮化合物的研究工作。目前含氮化合物的研究已经达到了一定程度，其样品的采集比较简单，化合物的分离与分析技术也比

较完善，而其实用性又是毋庸置疑的，因而在油田开发初期就应该开展含氮化合物的研究工作，将其用于生产实践，指导油田开发和生产，这不仅可以节省不少的资金投入，而且能够取得更好的经济效益。

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. Frationation of pyrrolic

- nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters[C]//The Geochemistry of Reservoirs (edited by Cubitt J M and England W A). Geological Society of London, Special Publication, 1997, 86:103-124.
- [3] Larter S R. Molecular indicators of secondary oil migration distances [J]. *Nature*, 1996, 383:593-597.
- [4] 李素梅, 张爱云, 王铁冠. 朝长地区原油中的有机含氮化合物及其应用[J]. *现代地质*, 1999, 13(4):444-450.
Li Sumei, Zhang Aiyun, Wang Tieguan. Organic nitrogen - compounds in crude oils of Chaochang area and their application[J]. *Geoscience*, 1999, 13(4):444-450(in Chinese with English abstract).
- [5] 熊英, 程克明. 中性含氮化合物在酒西盆地石油运移研究中的应用[J]. *石油勘探与开发*, 1999, 26(5):27-29.
Xiong Ying, Cheng Keming. Application of neutral pyrrolic nitrogen compounds in the study on petroleum migration in Jiuxi basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1999, 26(5):27-29(in Chinese with English abstract).
- [6] 王铁冠, 李素梅, 张爱云, 等. 应用含氮化合物探讨新疆轮南油田油气运移[J]. *地质学报*, 2000, 74(1):85-93.
Wang Tieguan, Li Sumei, Zhang Aiyun, et al. A discussion on petroleum migration in the Lunnan oilfield of Xinjiang based on nitrogen compounds[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2000, 74(1):85-93 (in Chinese with English abstract).
- [7] 张敏, 龙长河, 张俊, 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.
Zhang Min, Long Changhe, Zhang Jun, et al. Migration fractionation of neutral nitrogen compounds and alkylphenols in Triassic crude oils from Tabei field, Tarim basin, China [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2001, 19 (1):150-155 (in Chinese with English abstract).
- [8] 段毅, 张辉, 吴保祥, 等. 鄂尔多斯盆地西峰油田原油含氮化合物分布特征与油气运移[J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(5):17-20.
Duan Yi, Zhang Hui, Wu Baoxiang, et al. Distribution of nitrogen compounds and migration of the oils in the Xifeng oilfield, Ordos basin[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(5):17-20(in Chinese with English abstract).
- [9] 段毅, 郑朝阳, 张辉, 等. 尕斯库勒油田原油含氮化合物油气运移效应[J]. *天然气工业*, 2004, 24(11):26-28.
Duan Yi, Zheng Chaoyang, Zhang Hui, et al. Migration fractionation effect of neutral nitrogen compounds in the crude oil in Gaskuli field [J]. *Natural Gas Industry*, 2004, 24 (11):26-28(in Chinese with English abstract).
- [10] 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.
- [11] Clegg H, Wilkes H, Horsfield B. Carbazole distributions in carbonate and clastic source rock [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(24):5335-5345.

Geological implications of carbazoles nitrogen compounds in 3rd Member of Palaeogene Shahejie Formation in Linnan area of Huimin sag

WANG Qing-chun¹, HE Ping¹, WU Xin-min², WANG Dui-xing¹

(1. Shijiazhuang University of Economics, Shijiazhuang 050031, Hebei, China; 2. China Zhenhua Oil Co. Ltd., Beijing 100031, China)

Abstract: This paper deals with 3rd Member of Palaeogene Shahejie Formation in Linnan area of Huimin sag. Carbazoles data from 69 samples were analyzed and studied, and the results show that carbazole, methylcarbazoles, dimethylcarbazoles and benzolecarbazoles have close relationship with the buried depth, the maturity and the depositional setting. It is concluded that the contents and relative values of the carbazoles can be used as criteria of maturity and depositional setting in future studies.

Key words: carbazoles; maturity; depositional setting

About the first author: WANG Qing-chun, male, born in 1977, doctor and associate professor, engages in the teaching and study of reservoir sedimentology as well as fluid minerals in sedimentary basins; E-mail: wang-qingchun@126.com.