

深埋储层水对吡咯类含氮化合物的蚀变作用

丁康乐¹, 王辉², Jimmy Yu³, 罗跃¹, 杨欢¹

(1. 长江大学 化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023; 2. 中国石油大庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712; 3. Griffith University Griffith School of Engineering, Brisbane, Queensland 4111)

摘要: 深埋地质体中广泛分布着储层水, 在一定的温度和压力下, 水可能会与吡咯类含氮化合物发生一定程度的有机氮—无机氧化学交换。对吡咯与水反应体系的热力学问题进行了探讨, 发现当温度高于 373.15 K 时, 热力学上吡咯与水就可能发生反应。随着温度升高, 反应过程正向进行程度增大, 即从热力学的角度看, 升高温度对反应有利。利用高温高压模拟装置对吡咯与水反应体系进行了初步的模拟实验研究, 通过气相色谱和傅立叶变换红外光谱等分析手段对实验结果进行了进一步验证。结果表明, 吡咯和水能够发生化学反应, 主要生成呋喃和氨气。研究结果为探讨影响深埋储层中吡咯类含氮化合物保存与分布的有机—无机相互作用机制, 提供了热模拟实验依据。

关键词: 吡咯类含氮化合物 储层水 热力学 模拟实验 有机—无机相互作用

中图分类号: TE122.1

文献标识码: A

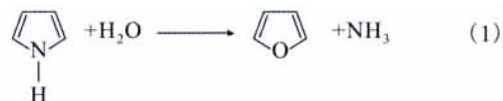
文章编号: 1009-9603(2012)01-0039-04

石油地质体中的吡咯类含氮化合物蕴藏着丰富的地质—地球化学信息^[1-6], 是当今国际地学的研究热点。关于吡咯类含氮化合物的组成和分布, 中外学者从沉积环境、生物降解、生源母质、成熟度和油气运移等方面进行了大量研究^[1-17], 并取得了一些认识, 但对深部储层中可能影响吡咯类含氮化合物分布的有机—无机相互作用的研究, 目前还处于起步阶段。沉积盆地是一个巨大的地温热化学反应器, 随着埋深的增加, 生物作用逐渐减弱而热化学作用逐渐增强。事实上, 在深成阶段晚期的高温成岩环境或水热环境下, 热化学作用成为主要地质作用营力。近年来, 有机地球化学家开始认识到地下的无机组分对油气形成和保存有着非常重要的影响^[18-19]。储层中广泛分布的水可为烃类的形成提供额外的氢源和氧源、降低干酪根的降解速率、提高原油的裂解以及阻碍碳—碳交联结构的形成^[20-24]。地质体中的微量元素对褐煤有机质热解成烃会产生一定影响^[25]。作为干酪根降解过程中烃类与沥青质间的过渡产物, 有机含氮化合物理论上与烃类一样受控于多种地质和地球化学作用因素^[4]。关于吡咯类含氮化合物与水之间的有机—无机相互作用, 国际地学领域还未见有这方面的报导。笔者对吡咯与水反应体系进行了初步的热模拟实验研究,

通过气相色谱和傅立叶变换红外(FT-IR)光谱等分析技术对实验结果进行了分析, 确定了反应途径, 并探讨了反应热力学特征。

1 热力学研究

研究自然界中的化学反应, 首先需要考察其热力学可行性, 其主要思路是根据反应体系中的标准摩尔反应吉布斯函数($\Delta_r G_m^\theta$) 随温度的变化情况, 初步判断该化学反应在热力学上是否可行。吡咯与水可能的反应途径为



根据吡咯与水反应体系中所涉及的各种热力学数据^[26], 计算了不同温度时吡咯与水发生反应的标准摩尔反应吉布斯函数, 探讨了反应进行的方向和可能性。从图1可看出, 在温度为 298.15 ~ 823.15 K 时, 随着温度升高, $\Delta_r G_m^\theta$ 整体呈递减趋势; 当温度低于 323.15 K 时, $\Delta_r G_m^\theta < 50$ kJ/mol, 说明在此温度范围内, 吡咯与水的反应在热力学上不能自发进行; 当温度为 373.15 ~ 523.15 K 时, $0 < \Delta_r G_m^\theta < 50$ kJ/mol, 即热力学上, 吡咯与水有可能发生反应; 而当温

收稿日期: 2011-12-02。

作者简介: 丁康乐, 男, 讲师, 博士, 从事石油与天然气化学研究。联系电话: 13545695161, E-mail: dingkl2001@163.com。

基金项目: 国家自然科学基金“深部碳酸盐岩储层中影响吡咯类含氮化合物分布的有机—无机相互作用机理研究”(40902034)。

度高于 573.15 K 时, $\Delta_r G_m^\theta < 0$ kJ/mol, 说明吡咯与水的反应完全可以自发进行^[26]。热力学研究结果表明, 吡咯与水之间的有机-无机相互作用, 在体系温度高于 373.15 K (100 °C) 时, 在热力学上就有可能发生。温度对标准摩尔反应吉布斯函数有影响, 随着温度升高, 反应过程正向进行程度增大, 即从热力学的角度看, 升高温度对反应有利。

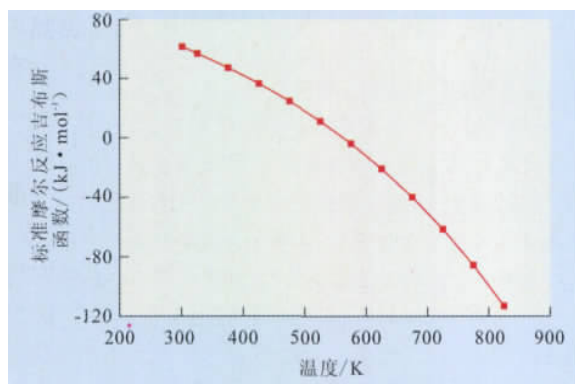


图1 温度对吡咯与水反应体系标准摩尔反应吉布斯函数的影响

2 实验条件和分析方法

2.1 实验装置和条件

实验装置主要由 200 mL 高压反应釜、气路和取样分析系统组成。反应釜为 WYF-1 型高压釜, 控温精度为 ± 1 °C。密闭高压釜并抽真空后, 从进料管处向釜内加入 25 mL 吡咯与 25 mL 蒸馏水。吡咯为分析纯, 纯度为 99%。酚酞试纸与红色石蕊试纸由天津大茂化学试剂厂提供。气相色谱分析用的呋喃标样为分析纯, 纯度为 99%, 由香港 Farco chemical supplies 公司提供。吡咯与水反应体系热模拟反应温度为 500 °C, 模拟压力为 18.0 MPa, 反应时间为 96 h。待达到设定时间后, 将高压釜迅速从加热炉中取出, 在空气中冷却 30 min, 再用自来水喷淋釜体使其迅速冷却至室温。打开釜盖, 用移液管抽出釜中油水混合液, 再用蒸馏水冲洗釜壁 3~4 次, 每次蒸馏水用量为 10 mL。用微型分液漏斗对油水两相混合液进行油水分离。油相产物用傅立叶变换红外光谱仪与气相色谱仪分析其组成进行定性定量分析, 水相以润湿的酚酞试纸、红色石蕊试纸以及酸度计检测反应体系 pH 值变化。

2.2 分析方法

采用 Agilent 6890 型气相色谱仪对油样进行分析, 进样口均提供电子压力控制器 (EPC), Agilent

7683 自动进样器。STAR5.0 色谱工作站由美国 Varian 公司提供。实验所用分离柱为 OV-101 色谱柱 (50 m×0.2 mm×0.25 μm), 进样体积为 1.0 μL, 分流比为 30/1。载气为高纯氮气, 流速为 1 mL/min。分离柱初始温度为 40 °C, 恒温 10 min, 以 0.5 °C/min 升温至 60 °C; 恒温 15 min, 以 1.0 °C/min 升温至 90 °C, 然后恒温 5 min, 再以 5.0 °C/min 升温至 180 °C。分离柱前压为 0.09 MPa, 分流口气速为 100 mL/min, 隔膜吹扫气速为 2 mL/min, FID 检测器温度为 250 °C, 进样器温度为 200 °C。

FT-IR 测试采用美国 Nicolet 公司 MAGNA-IR 560 E. S. P 型傅立叶变换红外光谱仪, 波数为 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 32, 分辨率为 4 cm⁻¹。

上海康仪智能型酸度计 PHS-3C, pH 值测量范围为 0~14.00, 测量误差控制在 ± 0.01 。

3 实验结果与讨论

3.1 水相分析结果与讨论

反应结束后, 以润湿的酚酞试纸与红色石蕊试纸分别对反应体系中水相的酸碱度进行定性分析, 结果酚酞试纸变粉红色, 红色石蕊试纸变蓝色, 进一步利用酸度计进行定量检测, 发现水相 pH 值为 11.12, 说明水相呈强碱性。反应物吡咯从结构上看是一个仲胺, 应具有碱性, 但由于氮上的未共用电子对参与构成环状大 π 键, 为整个环状共轭体系所共享, 从而使氮上电子云密度降低, 削弱了它与质子的结合能力, 因此吡咯的碱性极弱, 它不能与酸形成稳定的盐, 可以认为无碱性。而产物呋喃既无酸性, 也无碱性^[27]。所以, 实验所用的吡咯以及产物呋喃均不能使润湿的酚酞试纸与红色石蕊试纸发生颜色改变, 因此推断, 反应体系酸碱度发生改变的主要原因是吡咯分子中的有机氮原子被水中的无机氧原子置换后, 生成了强碱性的氨气。

3.2 油相分析结果与讨论

通过傅立叶变换红外光谱仪对反应后的油相产物进行了表征。由 500 °C 时吡咯与水反应体系中呋喃的红外光谱 (图 2a) 可以看出, 3 141.64 cm⁻¹ 峰是呋喃环 C—H 键的伸缩振动; 1 578.65, 1 479.36 和 1 373.67 cm⁻¹ 峰为呋喃环骨架振动; 1 191.10 cm⁻¹ 峰是 C—H 键变角振动; 1 066.19 cm⁻¹ 峰是 C—O 键伸缩振动; 1 005.34 cm⁻¹ 峰是呋喃环非对称伸缩振动; 874.02 cm⁻¹ 峰是呋喃环 C—H 键面外弯曲振动; 749.11 cm⁻¹ 峰是呋喃环弯曲振动; 604.98 cm⁻¹ 峰是

呋喃环变形振动,是呋喃的特征频率。在吡咯的红外光谱图中(图2b), $3\,401\text{ cm}^{-1}$ 峰是N—H键伸缩振动; $3\,132.03\text{ cm}^{-1}$ 峰是吡咯环C—H键伸缩振动; $1\,537.01\text{ cm}^{-1}$ 峰是吡咯环对称伸缩振动,由吡咯环上C=C伸缩振动引起; $1\,415.30\text{ cm}^{-1}$ 峰是吡咯环的不对称伸缩振动,由吡咯环上C—C键伸缩振动引起; 995.73 cm^{-1} 峰是C—N键的伸缩振动; 720.29 cm^{-1} 峰是吡咯环弯曲振动; 473.66 cm^{-1} 峰是N—H键面外弯曲振动^[28]。上述的特征频率在反应后油相产物的红外光谱图(图2c)中都有所体现,可见油相中有呋喃生成。

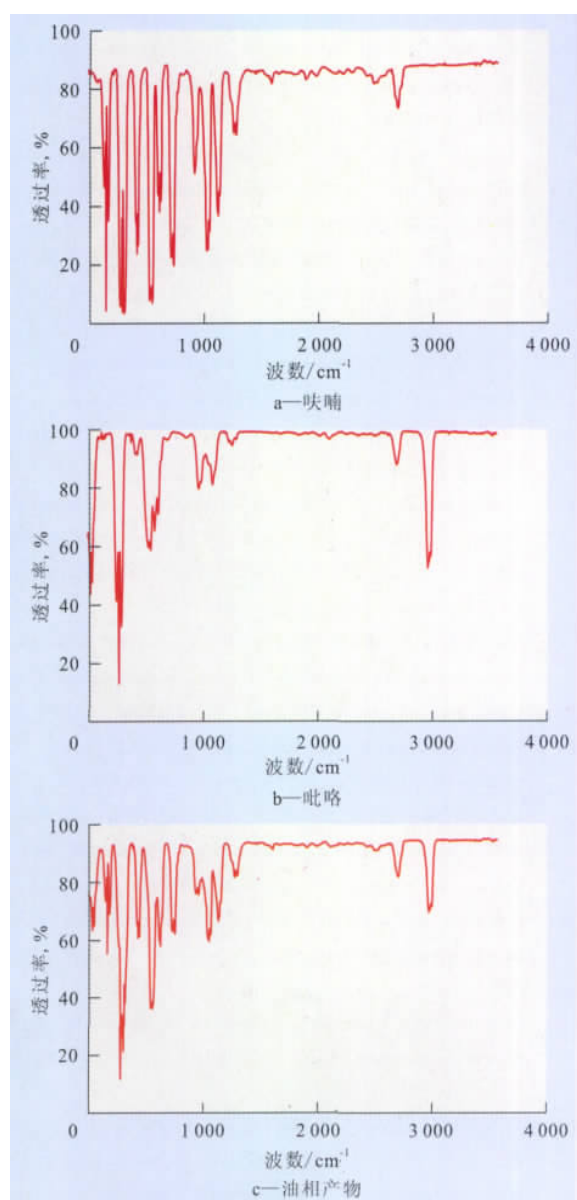


图2 标准物质及油相产物的红外光谱

使用色谱工作站进行数据采集和处理,对产物中呋喃的质量分数进行了测定,结果表明, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时

吡咯与水反应体系油相产物中呋喃质量分数为24.33%,吡咯质量分数为75.67%。根据反应后水相及油相产物分析结果可知, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时吡咯与水明显发生了化学反应,主要生成了呋喃与氨气,这样从热模拟实验的角度验证了吡咯与水发生有机—无机相互作用的可能性。

3.3 有机地球化学意义与展望

关于吡咯与水发生反应的温度范围,根据热力学计算结果,在温度高于 373.15 K ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)时就有可能发生,但实验模拟工作中,根据温度与时间可以相互补偿的原则,实验温度要高于实际地质条件下的温度区间,当模拟温度低于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水相产物酸碱度未发生变化,油相中也没有检测到呋喃的生成,可能是吡咯环状分子结构具有较高的化学稳定性(吡咯热分解温度高达 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上)导致该反应具有较高的活化能,模拟实验温度较低时,在有限的实验时间范围内还不足以使吡咯与水产生明显的化学反应,反应速度很慢,因此在短时间内检测不到相应的反应产物。当实验温度达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,水相pH值发生明显改变,呈较强碱性,说明有氨气产生,并且油相伴有呋喃的生成。根据以往烃源岩的生烃模拟实验,在与本实验相似的高压釜体系中, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下,烃源岩的有机质成熟度可以达到2.4^[29],与此相对应的地质温度大约为 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$,这证明了在高温地质条件下吡咯与水反应是可以进行的。根据吡咯与水反应体系热模拟实验研究结果,有理由推断,在一定的温度和压力下,深部储层中广泛存在的水很可能对吡咯类含氮化合物产生一定程度的蚀变作用。在此过程中,吡咯类含氮化合物分子中的有机氮被水分子中的无机氧所交换,导致储层中部分含氮化合物转化为含氧化合物,进而影响吡咯类含氮化合物在地质体中的组成与分布。

应当指出,自然条件下有很多的因素可能影响到吡咯类化合物与水之间的有机—无机相互作用,这些因素包括:温度、pH值、Eh值、有机酸及其盐类、金属氧化物、金属离子、粘土(尤其是蒙脱石)、硅土等,对于这些因素的影响还没有进行深入研究。同时与实际地质条件相比,目前的模拟实验温度过高,还没有达到以自然条件来建立实验体系的阶段。吡咯与水的反应完全可以自发进行的温度为 573.15 K 。此自发反应阶段的温度范围已超出了液态石油的存在温度,下一步模拟实验需要考察上述自然条件对吡咯类含氮化合物分布的影响,特别是金属氧化物(金属离子)潜在的催化作用,以进一步

降低模拟实验温度。着重探索温度为 373.15 ~ 523.15 K 时反应的可能情况及条件,进而探索深度—温度—反应之间的定性及定量关系。

目前对吡咯与水反应体系的研究只是初步的阶段性的定性研究,模拟实验所采用的模型化合物吡咯为吡咯类化合物中最简单的含氮化合物,模拟实验温度要比实际油气储层温度(100 ~ 200 °C)偏高,还不能将目前的实验结果直接外延到实际油气储层之中。同时,水是否能与吡啶、苯并吡啶以及二苯并吡啶等分子结构更复杂的含氮化合物发生有机—无机相互作用,还有待于进一步热模拟实验研究。在今后的定量研究上,要利用实验室得到的高温短时间情况下的实验数据,建立反应动力学模型,求得动力学参数,再利用这些参数反过来估算地质条件下低温长时间情况下吡咯类化合物与水反应的可能性、反应的速度、反应的转化率以及有机—无机相互作用机理等。同时利用地质实例进行进一步的验证,为探讨储层水对吡咯类化合物消耗的估计提供理论基础。

4 结论

热力学计算结果表明,当温度为 373.15 ~ 523.15 K 时,热力学上吡咯与水有可能发生反应,而当温度高于 573.15 K 时,吡咯与水的反应完全可以自发进行。温度对吡咯与水反应体系的标准摩尔反应吉布斯函数有影响,随着温度升高,反应过程正向进行程度增大,即从热力学的角度看,升高温度对反应有利。

模拟温度对吡咯与水反应体系的影响比较大,在温度低于 350 °C 的条件下,反应速度较慢,难以检测到相应的反应产物;而在 500 °C 的条件下,定性结果初步证明,吡咯和水可以明显发生反应,主要生成吡喃与氨气。可以预见,在深埋地质条件下吡咯与水的反应可以进行,这为进一步考察分子结构更为复杂的吡咯类含氮化合物与水之间的有机—无机相互作用提供了重要线索。今后的工作主要集中在研究粘土、无机盐类、金属氧化物/金属离子等各种自然因素对于反应的催化作用、相应的热力学与动力学研究以及有机—无机相互作用机理,为探讨深埋储层水对吡咯类含氮化合物消耗的估计提供理论基础。

致谢: 在成文过程中科院地质与地球物理研究所蔡春芳研究员与长江大学地球化学系张春明教授

提出了许多宝贵意见,在此一并致谢。

参考文献:

- [1] 张敏,梅博文,向廷生. 原油中的吡啶类化合物[J]. 科学通报, 1997, 42(22): 2 411-2 413.
- [2] 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): 2 528-2 531.
- [3] 李素梅,王铁冠,张爱云,等. 原油中吡咯类化合物的地球化学特征及意义[J]. 沉积学报, 1999, 17(2): 312-317.
- [4] 李素梅,庞雄奇,黎茂稳,等. 低熟油、烃源岩中含氮化合物分布规律及其地球化学意义[J]. 地球化学, 2002, 31(1): 1-7.
- [5] Bennett B, Lager A, Russell C A, et al. Hydropyrolysis of algae, bacteria, archaea and lake sediments: insights into the origin of nitrogen compounds in petroleum[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(11/12): 1 427-1 439.
- [6] Zhang Chunming, Zhang Yuqing, Zhang Min, et al. Carbazole distributions in rocks from non-marine depositional environments[J]. Organic Geochemistry, 2008, 39(7): 868-878.
- [7] 王传远,段毅,杜建国,等. 鄂尔多斯盆地三叠系延长组原油中性含氮化合物的分布特征及油气运移[J]. 油气地质与采收率, 2009, 16(3): 7-10.
- [8] Clegg H, Wilkes H, Oldenburg T, et al. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico[J]. Organic Geochemistry, 1998, 29(3): 183-194.
- [9] 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(9): 1 039-1 057.
- [10] Bakr M M Y, Wilkes H. The influence of facies and depositional environment on the occurrence and distribution of carbazoles and benzocarbazoles in crude oils: a case study from the Gulf of Suez, Egypt[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(5): 561-580.
- [11] Silliman J E, Li Maowen, Yao Huangxin, et al. Molecular distributions and geochemical implications of pyrrolic nitrogen compounds in the Permian Phosphoria Formation derived oils of Wyoming[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(5): 527-544.
- [12] Larter S R, Bowler B F J, Li M, et al. Molecular indicators of secondary oil migration distances[J]. Nature, 1996, 383(6601): 593-597.
- [13] Clegg H, Wilkes H, Horsfield B. Carbazole distributions in carbonate and clastic source rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(24): 5 335-5 345.
- [14] Li M, Yao H, Stasiuk L D. 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(11/12): 731-744.
- [15] 刘洛夫,徐新德,毛东风,等. 吡啶类化合物在油气运移研究中的应用初探[J]. 科学通报, 1997, 42(4): 420-422.

(下转第 45 页)

水矿化度分别为 25 000 和 26 500 mg/L, 油层电阻率为 $3 \sim 4 \Omega \cdot \text{m}$ 。河 X 断块沙二段油藏地层水矿化度偏高和距断层越近矿化度越大的特征均表明, 高矿化度地层水是沿落差 500 m 的河 X 大断层上窜的深部卤水。河 X 大断层是提供高矿化度地层水和油气运移的通道。储层电阻率仅是储层的电性显示, 决定储层性质的是油气的成藏规律。

4 结束语

经过近半个世纪的勘探, 胜利油区在低电阻率油气层的勘探开发等方面积累了大量经验, 提出了一系列有针对性的综合识别评价方法, 极大地提高了低电阻率油气层的发现率, 已发现了可观的地质储量。以此为基础, 总结了低电阻率油气层勘探的实践思路及识别原则, 对胜利油区各类复杂储层的勘探开发具有一定的参考和借鉴意义。

参考文献:

- [1] 曾文冲. 低电阻率油气层的类型、成因及评价方法(上) [J]. 地球物理测井, 1991, 15(1): 6-12.
- [2] 曾文冲. 低电阻率油气层的类型、成因及评价方法(下) [J]. 地球物理测井, 1991, 15(3): 149-152.
- [3] 潘和平, 黄坚, 樊政军, 等. 低电阻率油气层测井评价 [J]. 勘探地球物理进展, 2002, 25(6): 11-16.
- [4] 中国石油天然气集团公司勘探局. 渤海湾地区低电阻油气层测井技术与解释方法 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 1-5.
- [5] 欧阳健. 油藏中饱和度-电阻率分布规律研究——深入分析低阻油层基本成因 [J]. 石油勘探与开发, 2002, 29(3): 44-47.
- [6] 孙建孟, 程芳, 王景花, 等. 渤海歧口低阻油气层饱和度解释模型研究 [J]. 测井技术, 1996, 20(4): 239-243.
- [7] 孙建孟, 陈钢花, 杨玉征, 等. 低阻油气层评价方法 [J]. 石油学报, 1998, 19(3): 83-88.
- [8] 吴金龙, 孙建孟, 耿生臣, 等. 低电阻率油气层宏观地质影响因素与微观机理的匹配关系 [J]. 测井技术, 2005, 29(5): 461-464.
- [9] 孙建孟, 王克文, 朱家俊. 济阳坳陷低电阻率储层电性微观影响因素研究 [J]. 石油学报, 2006, 27(5): 61-65.
- [10] 朱家俊. 济阳坳陷低电阻率油层的微观机理及地质成因 [J]. 石油学报, 2006, 27(6): 43-46.
- [11] 江春明, 胡兴中, 张晓武, 等. 冷家油田低阻储层测井二次解释模型研究 [J]. 油气地质与采收率, 2006, 13(2): 59-61, 65.
- [12] 杜旭东, 顾伟康, 周开凤, 等. 低阻油气层成因分类和评价及识别 [J]. 世界地质, 2004, 23(3): 255-260.
- [13] 黄成江. 试井资料在低渗透油藏评价中的应用 [J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(2): 83-86.
- [14] 廖明光, 苏崇华, 唐洪, 等. W 油藏粘土矿物特征及油层低阻成因 [J]. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2010, 32(5): 70-74.
- [15] 孙耀国, 宋桂茹, 张传护, 等. 高青油田储层测井二次解释模型研究 [J]. 油气地质与采收率, 2003, 10(增刊): 65-66.
- [16] 杜尚明. 油气地质录井 [M]. 成都: 四川科技出版社, 2006.
- [16] 张春明, 赵红静, 梅博文, 等. 微生物降解对原油中唑类化合物的影响 [J]. 石油与天然气地质, 1999, 20(4): 341-343.
- [17] Huang Haiping, Bowler B F J, Zhang Zhanwen, et al. Influence of biodegradation on carbazole and benzocarbazole distributions in oil columns from the Liaohe Basin, NE China [J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(7): 951-969.
- [18] Seewald J S. Aqueous geochemistry of low molecular weight hydrocarbons at elevated temperatures and pressures: Constraints from mineral buffered laboratory experiments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(10): 1 641-1 644.
- [19] Seewald J S. Organic-inorganic interaction in petroleum-producing sedimentary basins [J]. Nature, 2003, 426(6954): 327-333.
- [20] Lewan M D, Winters J C, McDonald J H. Generation of oil-like pyrolyzates from organic-rich shales [J]. Science, 1979, 203(4383): 897-899.
- [21] Siskin M, Katritzky A R. Reactivity of organic compounds in hot water: Geochemical and technological implications [J]. Science, 1991, 254(5029): 231-237.
- [22] Helgeson H C, Knox A M, Owens C E, et al. Petroleum, oil field waters, and antigenic mineral assemblages: Are they in metastable equilibrium in hydrocarbon reservoirs? [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57(14): 3 295-3 339.
- [23] Stalker L, Farrimond P, Larter S R. Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO₂ precursors) during kerogen maturation [J]. Organic Geochemistry, 1994, 22(3/5): 477-486.
- [24] Lewan M D. Experiments on the role of water in petroleum formation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(17): 3 691-3 723.
- [25] 卢红选, 孟自芳, 李斌, 等. 微量元素对褐煤有机质热解成烃的影响 [J]. 油气地质与采收率, 2008, 15(2): 64-66.
- [26] Yaws C L. Yaws' handbook of thermodynamic and physical properties of chemical compounds [M]. New York: Knovel, 2003: 101-453.
- [27] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 869-879.
- [28] 冯金城. 有机化合物结构分析与鉴定 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 16-54.
- [29] 程克明, 王兆云, 钟宁宁, 等. 碳酸盐岩油气生成理论与实践 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 1-30.

编辑 武云云

编辑 经雅丽

ince, 266555, China

Liu Jinhua, Tang Jiandong, Zhong Siying et al. Study on reservoir parameters of second member of Funing formation, west slope of Jinhu sag. *PGRE*, 2012, 19(1): 31–34

Abstract: There are variable sedimentary microfacies in the work area, and the distribution rule is complex, and the reservoir parameters are changed quickly, so, the rule of it can not be described easily. In view of this problem, the method of studying the distribution rule of the reservoir parameters based on sedimentary microfacies is established herein. And, the microfacies of sand bar, sand beach, primary feeder channel, modified feeder channel are used to study the distribution rule. The porosity and permeability of the sand bar and sand beach reservoir are constant, and the permeability model of this microfacies is complex-rhyme, the permeability model of primary feeder channel is positive rhythm, the permeability model of modified feeding channel are inverted rhythm and complex-rhyme. The distribution of the sedimentary microfacies and the thickness of sand body of the $E_{1f_2}^{3-5}$ lead to the difference of the distribution of the reservoir parameters. The porosity and permeability of the sub-layers of $E_{1f_2}^{3-1} - E_{1f_2}^{3-4}$ with more primary feeding channel are higher than the sub-layers of $E_{1f_2}^{3-5} - E_{1f_2}^{3-7}$ with more modified feeding channel. The reservoir parameters in plane is distributed in northeast-southwest direction, the high value of the area is developed in the microfacies of sand bar and primary feeding channel, and the low value of the area is developed in the microfacies of sand beach and modified feeding channel.

Key words: reservoir parameters; sedimentary microfacies; shallow lacustrine; second member of Funing formation; Jinhu sag
Liu Jinhua, Geology Research Institute, Jiangsu Oilfield, SINOPEC, Yangzhou City, Jiangsu Province, 225012, China

Zhao Xuejiao, Wang Zhenliang, Fan Changyu et al. Hydrocarbon-expulsion dynamic conditions and accumulation significance of petroleum of source rocks in Longdong area, Ordos Basin. *PGRE*, 2012, 19(1): 35–38

Abstract: Mechanisms and conditions of primary migration of petroleum affect the distribution of oil and gas reservoirs to some extent. Through the comparison of comprehensive compaction curve in Yanchang formation of Longdong area, Chang7 hydrocarbon source rocks are universally compacted; the overpressure of mudstone in the largest buried depth period is calculated by means of equivalent depth method, and the result indicates that the overpressure of the Chang7 hydrocarbon source rocks is an important hydrocarbon-expulsion power. According to the study above, and based on the distribution of the overpressure curve vertical shape, hydrocarbon-expulsion way is divided into three kinds, and considering the distribution of source rocks and the differential overpressure, the scope of favorable hydrocarbon expulsion area is mapped. Research shows that, when the differential overpressure between the source rock and reservoir is not less than the capillary pressure of reservoir, the hydrocarbon-expulsion occurs; favorable hydrocarbon expulsion area is comprehensively controlled by the distribution of high-quality hydrocarbon source rocks, hydrocarbon-expulsion way and dynamic conditions; the condition of hydrocarbon-expulsion in Chang7 hydrocarbon source rocks to the lower strata is better than that of the overlying strata, this is the reason that the large-scale reservoirs is distributed in Chang8 instead of in Chang6; the small reservoirs in Chang6 is mostly confined in the scope from hydrocarbon-expulsion of Chang7 hydrocarbon source rocks to the overlying strata.

Key words: overpressure; pressure differential of source rock to reservoir; hydrocarbon-expulsion mode; hydrocarbon-expulsion conditions; Chang7 member; Longdong area

Zhao Xuejiao, State Key Laboratory for Continental Dynamics, Northwest University, Xi'an City, Shannxi Province, 710069, China

Ding Kangle, Wang Hui, Jimmy Yu et al. Alteration of pyrrolic nitrogen compounds by formation water in deep reservoirs. *PGRE*, 2012, 19(1): 39–42

Abstract: Water is widely distributed in deep geological reservoirs. At a certain temperature and pressure, the water may react with pyrrolic nitrogen compounds, which involves a chemical exchange between organic nitrogen and inorganic oxygen. In this paper, the thermodynamic problem between pyrrole and water is discussed to investigate the possibility of this reaction. It is found that the reaction possibly occurs above 373.15 K, and increasing temperature is favorable. Thermal simulation experiments between pyrrole and water are carried out using autoclave on the conditions of high temperature and high pressure. The properties of products of reaction are characterized by gas chromatography and FT-IR methods. According to the results, furan and ammonia are the main products during the reaction. This study provides experimental evidence for investigation of organic-inorganic interactions that may influence the preservation and distribution of pyrrolic nitrogen compounds in deep reservoirs.

Key words: pyrrole; formation water; thermodynamics; simulation experiments; organic-inorganic interaction

Ding Kangle, School of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou City, Hubei Province, 434023, China

Yao Fengying. Development experience of low resistivity layer in Shengli oilfield. *PGRE*, 2012, 19(1): 43–45

Abstract: Shengli oilfield has accumulated abundant successful experience during nearly 50 years of exploration and development. By reviewing of low resistivity reservoirs exploration history in Shengli oilfield, this paper summarizes the understanding on exploration and identification principles of the low resistivity oil layers in recent years. The practical ideas are listed as follows: ① distinguish new and unusual things from known things, and find out the nature of their relationship; ② realize and understand the