

不同沉积环境地层中的芳烃分布特征

姜乃煌* 黄第藩 宋孚庆 任冬苓

(石油勘探开发科学研究院 北京)

提 要

为了研究不同沉积环境地层的芳烃分布,把原油和生油岩中的部分芳烃化合物分为与陆生植物有关的芳烃,与盐湖相地层有关的芳环稠合噻吩,与沉积相有关的芳构化甾烃三大类。浅海碳酸盐岩沉积物中,与树脂类物质、燃烧、煤有关的芳烃及三芳甾烃的强度很低。浅水碳酸盐—膏盐交互沉积物中,与树脂类物质、燃烧、煤有关的芳烃强度有所增加,三芳甾烃强度仍然较低,很多样品中能见到4-甲基二苯并噻吩化合物。内陆湖相沉积物几乎与浅海碳酸盐相有相同的芳烃分布。湖盆边缘相地层中三芳甾烃,与树脂类物质、燃烧有关的芳烃强度都较高,但噻吩类化合物强度低。内陆盐湖相与湖相沉积物芳烃分布相似,只是4-甲基二苯并噻吩强度高。与火山喷发有关的沉积物中与湖盆边缘相有近似的芳烃分布,但与燃烧有关的芳烃强度更大。这些不同沉积环境地层的芳烃分布规律,可用于研究原油的油源。

主题词 沉积环境 芳香烃 油源对比 塔里木盆地 沁阳凹陷

1 前 言

不同沉积环境的沉积物,不仅具有沉积岩石学、古生物学的特点,而且也具有有机地球化学的特点。国内外许多学者曾经运用伽马蜡烷、奥利烷、三环、二环萜类化合物等确定过其与沉积环境的关系^[1]。芳烃是岩石和原油中重要的组成部分之一,它们由数百种化合物组成,同样具有丰富的地球化学信息。目前研究芳烃的主要内容是在成熟度方面^[2,3]。近年来不少学者发表了有关用芳烃研究沉积环境的文章^[4,5],但用芳烃指标作多种沉积环境研究却没有。作者在近几年来积累的数百个岩石和原油芳烃色谱质谱分析数据的基础上,对不同沉积环境中芳烃的分布作一探讨,以寻求其规律,指导油源对比研究,为石油勘探服务。

2 实 验

所有岩石抽提物及原油中提取的芳烃化合物的色谱质谱分析,是在 JEOL D300 及 TSQ700 两种仪器上完成的,色谱柱为 SE-54,柱体 30m×0.26mm,程序升温 70°C,5min;3°C/min;300°C,15min。进样器温度 300°C,传输杆温度 300°C,离子源温度 150°C,以氦气为载气,采用分流进样,分流比 30:1,柱前压为 6.2×10⁴Pa,电离电压 70eV,样品分析用全扫描的方式,以 20次/min 的速率从 50amu 扫至 560amu。

* 姜乃煌,1939年8月生。1962年毕业于北京地质学院石油地质系。现任院实验中心地球化学研究室副主任、高级工程师。通讯处:北京市910信箱。邮政编码:100083。

3 与沉积环境有关的芳烃信息分类

岩石和原油中芳烃组份由数百种复杂的芳烃化合物组成。在芳烃的分析中,我们鉴定出了上百种化合物。为了便于研究,我们将那些与沉积环境有关的芳烃化合物进行了分类。

在分类工作进行以前,首先要对每一种有意义的芳烃化合物进行定量。但由于缺少纯的标准化合物,不可能进行绝对量的分析。这里采用的是某一芳烃化合物面积与菲峰面积的比值,此方法虽不是绝对定量数据。却便于计算、易进行不同实验室芳烃数据对比的特点。

我们将芳烃在沉积环境方面信息分为以下五类。

3.1 与陆生植物有关的信息

(1) 与树脂类物质有关芳烃信息 陆生高等植物输入的芳烃信息中,与树脂类物质有关的芳烃研究得比较充分。Simoneit 等(1986)^[6]曾在琥珀、花旗松新鲜树脂、杉树下土壤中鉴定出许多由倍半萜、二萜类化合物为先质的芳烃衍生物,诸如卡达烯(Cadalene)、脱氢松香烷、脱氢松香亭、西蒙内利烯,萜烯、海松烯等。这些与树脂有关的芳烃也在一些岩石抽提物和原油中找到。在我国一些煤系地层的抽提物中也检测出这些化合物。所以,我们可以利用上述芳烃化合物分子峰强度与菲分子峰强度的比值,作为陆生植物输入地球化学参数。

(2) 与燃烧有关的芳烃信息 据环境检测部门报道,由于工业的发展,化石燃料所产生的污染日益严重,而多环芳烃是有害污染物的重要成分。据吴仁铭(1981)^[7]的资料(见表1),从兰州市中心,北京、日本九州和瑞士苏黎世等地取的大气飘尘分析表明,污染物主要成分有菲、甲基菲、荧蒹、芘、苯并荧蒹、苯并芘和芘等、这些化合物(除菲外)与菲的比值多数都大于1,可能是燃烧污染的重要标志。

表1 环境污染多环芳烃与菲的比值(根据吴仁铭,1981)

Table 1 Ratios of polyaromatics to phenanthrene in environmental pollutants (according to Wu Renming)

样 品	蒽/菲	荧蒹/菲	芘/菲	苯并[a]荧蒹/菲	蒾/菲	苯并[e]芘/菲	苯并[a]芘/菲	芘/菲
1979年12月27日 兰州市中心取样	0.30	2.34	2.34	1.04	1.17	1.01	0.64	0.33
1980年1月21日 兰州火车站取样	0.28	2.80	2.80	0.59	1.68	1.31	0.63	0.45
北京环化所楼上取样	0.42	1.19	3.79	/	2.44	1.88	0.39	3.90
日本九州工厂取样		3.86	3.94	2.97	2.08	3.72	2.94	0.88
瑞士苏黎世市区样品	0.06	3.82	5.29			14.11	11.9	2.74

在燃烧过程中产生很高的温度,树木的燃烧温度可达600~1000℃,煤的燃烧温度就更高了。在这种高温氧化环境下,未燃烧的多环化合物经剧烈的芳构化反应使得芳构化的程度越来

越高。据 Spyckerell 等(1977)研究,具有香树素骨架(五环三萜类)的化合物,在芳构化作用下,最终形成四环萘四环芳烃的衍生物。所以燃烧过程中不仅三环芳烃增加,而且四环、五环芳烃可能增加得更快。

在人类出现以前的地质时期,不可能存在人为的燃烧污染,但火山爆发、熔岩流出引起的燃烧、电击、气候过分干旱、有机物质在一定条件下的自燃。及地下煤层的自燃等都是很重要的非人为因素的燃烧。这些燃烧也会产生类似现代化工业所造成的芳烃污染。被燃烧的物质主要是陆生高等植物。Killops S. D. 等(1992年)曾根据岩石中的多环芳烃化合物判断,在侏罗纪朝鲜半岛上曾经发生过森林大火^[5]。

(3) 与煤有关的芳烃信息 由于煤主要来自地质时期的高等植物,所以,在煤和煤系地层中与高等植物有关的芳烃化合物含量较高。一般说来,在许多煤及煤系地层中蒽的含量较高。可能是它们的又一个特点,而在湖相泥岩中含量较低,甚至没有。所以我们又把它与菲的比值当作与煤有关的芳烃信息。

3.2 与盐湖相地层有关的芳环稠合噻吩化合物

盛国英等(1986)^[4]曾在江汉盆地膏盐沉积环境原油的芳烃馏成份中鉴定出各种系列的烷基噻吩类和烷基四氢噻吩类含硫化合物。但是在我国绝大多数原油中它们的含量很低,不易检测出来。短链的烷基二苯并噻吩易检测出来,特别是4-甲基二苯并噻吩,即使在成熟度较高的原油和生油岩中也能见到。这些短链的烷基二苯并噻吩与菲的比值也与沉积环境有关,盐湖相地层中比值较高,是很好的盐湖相地层指示物。

3.3 与沉积相有关的芳构化甾烃

原油和生油岩抽提物中大多含有芳构化甾烃化合物,常见的有单芳甾烃系列和三芳甾烃系列。三芳甾烃比单芳甾烃更容易得到良好的质量色谱图,具有使用的普遍性。

作者统计资料表明,三芳甾烃/菲的比值与高等植物的输入有关。因为在湖盆边缘的沉积物和火山喷发有关的沉积物中,这一比值异常高。而在浅海碳酸盐相和湖相沉积物中,这一比值很低,其机理有待于研究证实。

上述的原油及岩石中部分芳烃信息分类及主要地化指标见表2。

表2 原油及岩石中与沉积环境有关的芳烃分类及其地球化学参数
Table 2 Classification and geochemical parameters of the aromatics in crude oils and rocks under different sedimentary environment

芳烃分类		地球化学参数
与陆生植物有关芳烃	与树脂类物质有关芳烃	卡达烯/菲, 1,2,5,7-四甲基萘/菲, 1,2,5-三甲基萘/菲, 西蒙内利烯/菲, 葱烯/菲, 海松烯/菲
	与燃烧有关芳烃	荧蒽/菲, 芘/菲, 苯并[a]蒽/菲, 蒽/菲, 苯并[k]荧蒽/菲, 苯并[e]芘/菲, 苯并[a]芘/菲, 花/菲
	与煤系地层有关芳烃	蒽/菲

续表

芳烃分类	地球化学参数
与盐湖相地层有关的芳环稠合噻吩	4-甲基二苯并噻吩/菲, 2-甲基二苯并噻吩/菲, 1-甲基二苯并噻吩/菲
与沉积相有关的芳构化甾烃	单芳甾烃(总和)/菲, 三芳甾烃(总和)/菲,

注:字下带横线“—”的地化参数在本文的实例中使用。

4 不同沉积环境地层中芳烃分布

4.1 浅海碳酸盐岩相

资料取自塔里木盆地轮南1井,以奥陶系和寒武系碳酸盐岩样品为例。该相地层芳烃分布的特点是“四低一高”(见表3,图1-(1)),即低于树脂类物质有关的芳烃,低于燃烧有关的芳烃,低于煤系地层有关的芳烃,低三芳化甾烃,高菲和甲基菲的含量。有的浅海碳酸盐相沉积物中也含有甲基二苯并噻吩化合物。从图1-(1)轮南1井5504m奥陶系石灰岩的实例看出,在这些芳烃的分子离子峰的叠加质量色谱图中,菲和甲基菲峰群强度大,代表燃烧信息的荧蒽和芘与菲、甲基菲相比并不强,而代表陆生植物信息的萜烯含量非常低,几乎看不出来(图上无标记)。与煤系地层有关的芳烃化合物蒽也几乎没有,三芳甾烃的含量也很低。有的样品中也可见到含量不高的4-甲基二苯并噻吩的分子离子峰。

浅海碳酸盐相地层的这种芳烃分布特点是与这种沉积环境特点相符合的。因为浅海碳酸

表3 不同沉积环境地层芳烃分布数据

Table 3 Distribution of aromatics in the formations under different sedimentary environments

芳烃的信息	与陆生植物有关					芳环稠合噻吩	三芳甾烃	资料来源	
	与树脂类物质有关	与燃烧有关			与煤系层有关				
地球化学参数	萜烯/菲	荧蒽/菲	芘/菲	苯并荧蒽[k]/菲	蒽/菲	4-甲基二苯并噻吩/菲	三芳甾烃/菲		
海相	浅海碳酸盐相	0.05~0.88	0.46~0.78	0.80~1.0	0.02~0.33	0	0.01~0.15	0.4~1.5	塔里木盆地奥陶系、寒武系
	浅海碳酸盐—膏盐交互相	0.02~1.22	0.52~17.7	0.80~14.0	0.07~0.92	0~0.8	0~0.18	0~4.79	塔里木盆地石炭系

续表

芳烃的信息		与陆生植物有关					芳环稠合噻吩	三芳甾烃	资料来源
		与树脂类物质有关	与燃烧有关			与煤系层有关			
陆相	湖相	0.01~0.67	0.02~0.44	0.02~0.38	0~0.23	0	0~0.22	0~2.33	辽河油田 E ₁ , E ₃ , 泌 阳油田 E _{b3}
	湖盆边缘相	0.02~3.14	0.12~0.70	0.15~1.16	0.80~2.11	0~0.1	0	0~13.8	泌阳油田井 楼栗园附近 E _{b3}
	盐湖相	0.02~0.5	0.08~0.40	0.06~0.6	0.01~0.136	0.011	0.001~0.10	0.05~8.0	柴达木盆地 西部第三系 地层, 江汉 盆地王1 井, 王14 井第三系
	沼泽相	0.12~10.28	0.28~0.76	0.14~1.32	0.03~0.37	0~0.38	0~0.19	0.04~1.04	吐鲁番-哈 密盆地侏罗 系地层
	与火山喷发 有关沉积物	0.25~42.0	1.6~23.77	6.58~21.42	1.78~6.40	0~0.72	0~0.72	1.8~9.20	塔里木盆地 塔北隆起 带二叠系

盐相属开阔海沉积, 离陆地较远。当时尚无高等植物出现, 故与树脂类物质有关的信息很弱。燃烧信息也是如此, 燃烧只能在陆地上发生, 在开阔的海洋中, 这种信息也自然很弱。三芳甾烃含量低, 其原因不详。与煤系地层有关的芳烃化合物萘含量低, 是因为这种沉积相地层中没有见到煤层。

4.2 浅海碳酸盐、膏盐交互相

塔里木盆地石炭系滨海相地层主要是由碳酸盐岩与含煤岩石及膏盐沉积物交互构成。这种沉积环境地层中芳烃的菲和甲基菲含量仍然是最高的, 但燃烧信息代表芳烃萘和芘相对强度有较大的增加。树脂类物质的信息萘烯也增强了。煤系地层有关的芳烃萘在这种地层中常见到, 有的含量较高。但三芳甾烃的输入还是不强。4-甲基二苯并噻吩出现频繁、含量较高。

同样, 这种芳烃分布特点与这种沉积环境特点也相联系。这种带有薄煤层的浅海碳酸盐相或泻湖相多与大陆靠近, 从大陆输入了高等植物和燃烧的芳烃信息, 其强度相对高于浅海碳酸盐相地层。当然不排除这种沉积环境中局部可能因海水有些闭塞而盐度提高, 伴有膏盐生成, 为生成 4-甲基二苯并噻吩提供了条件。所以有的岩石中这一化合物含量较高, 三芳甾烃的含量较低, 其原因有待下一步研究。

4.3 内陆湖相

内陆湖相的特点与浅海碳酸盐相很相似, 具有“四低一高”的特点。但因为内陆湖相之间又

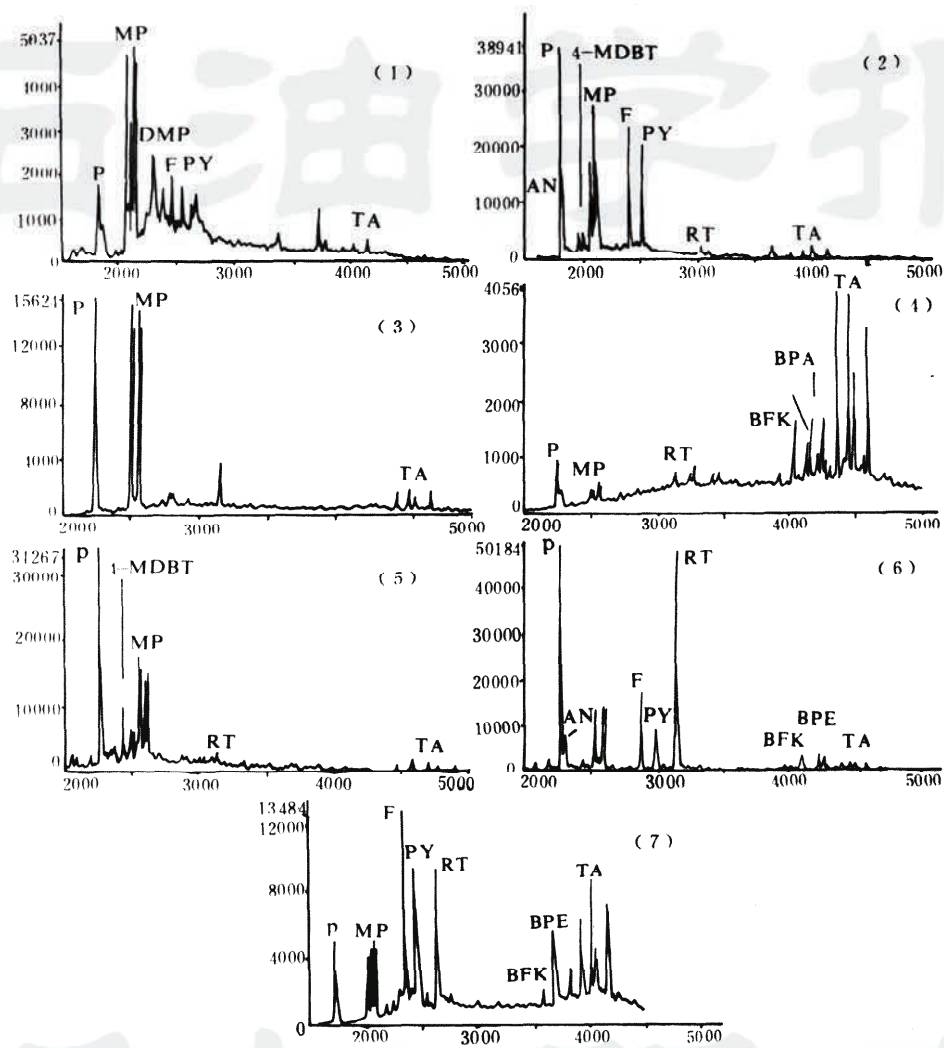


图1 不同沉积环境地层的芳烃分布实例

Fig. 1 Examples of distribution of aromatics in the formation under different sedimentary environments

图1-(1) 浅海碳酸盐相,塔里木盆地轮南1井5504m 奥陶系石灰岩抽提物。

图1-(2) 浅海碳酸盐、膏盐交互相,塔里木盆地满西1井4617m 石炭系石灰岩抽提物。

图1-(3) 内陆湖相,河南省泌阳凹陷泌97井核3段原油。

图1-(4) 内陆湖盆边缘相,泌阳凹陷泌浅52井核3段原油。

图1-(5) 内陆盐湖相,江汉盆地王14井2289m 潜江组岩石抽提物。

图1-(6) 内陆沼泽相,吐鲁番-哈密盆地台参1井4463~4466m 侏罗系煤屑。

图1-(7) 与火山喷发有关的沉积物,塔里木盆地满西1井4158m 下二叠系泥岩抽提物。

图1中的英文字母代表:

P—菲;MP—甲基菲;DMP—二甲基菲;F—荧蒽;PY—芘;RT—萘烯;BFK—苯并[k]荧蒽;BPE—苯并[e]芘;BPA—苯并[a]芘;PER—芘;TA—三芳甾烃;4-MDBT—4-甲基二苯并噻吩

各有差别,湖水有些咸化的,4-甲基二苯并的含量就显得比较高。对于位于山区且面积较小的湖相沉积物,其陆生植物输入比较强。如图 1-(3),泌阳凹陷核 3 段地层有机炭含量多,生烃能力强。最明显的特点是菲和甲基菲的含量很高,作为燃烧输入的代表荧蒽和芘,苯并[k]荧蒽、苯并[e]芘,苯并[a]芘等的强度都非常低,以至在分子离子峰叠加质量色谱图上看不出来,但萘烯(树脂类物质芳烃信息)在图上比较明显。这是因为凹陷面积很小,又与山区相邻,高等植物输入比较强的缘故。这个样品三芳甾烃的输入也有稍强的显示,可能也与该凹陷的特殊条件有关。

4.4 湖盆边缘相

湖盆边缘相的芳烃分布表现出“三高三低”的特点:三芳甾烃的输入高,与燃烧有关的芳烃含量高,与树脂类物质有关的芳烃含量高,但菲和甲基菲的含量较低,甲基二苯并噻吩的含量也低。

图 1-(4)是泌阳凹陷泌浅 52 井核 3 段原油的特征芳烃分子离子叠加图。该井位于凹陷的西北斜坡上,临近陆源区。图上可见菲和甲基菲的强度相对很高,但明显的是三芳甾烃的强度很低,其次是苯并[k]荧蒽,苯并[e]芘,苯并[a]芘等与燃烧有关的芳烃。值得提出的是:荧蒽和芘也属于与燃烧有关的芳烃,其强度却很低。萘烯的输入也有一定强度。4-甲基二苯并噻吩的强度很低。

这类芳烃分布特点与沉积环境也是相一致的,湖盆边缘相三芳甾烃的强度很高,可能指示了三芳甾烃与高等植物输入有联系,如果这一点以后能得到证实,则能更有助于这一沉积环境的确定。湖盆边缘区域一般水力强度比较大,水质比较淡,不易形成盐湖沉积。所以,沉积物中的甲基二苯并噻吩含量低。

4.5 盐湖相

盐湖相的芳烃分布特点与正常湖相较为相似,而以噻吩类化合物含量比较高为特征。

图 1-(5)选自江汉油田王 14 井 2289m 潜江组泥岩的抽提物,该组属咸水湖相。把该图与湖相[图 1-(3)]作对比,芳烃的分布比较相似,只是盐湖相的 4-甲基二苯并噻吩强度较高。

4.6 内陆沼泽相

内陆沼泽相芳烃分布的特点是:与树脂类物质有关的芳烃和与煤系地层有关芳烃的输入强度都比较高。与燃烧有关的芳烃输入强度中等,甚至有的比较高。三芳甾烃的强度低,菲或甲基菲的输入强度低或中等。噻吩类的芳烃化合物也低,但有的卤咸化了的沼泽相其含量也较高。

与树脂类物质有关芳烃信息强度高是该沉积环境沉积物的最重要特点,在成熟度较低的情况下,西蒙内利烯、脱氢松香烯、脱氢松香烷、海松烯、卡达烯,贝壳松烯等化合物输入较强。萘烯是它们之中较稳定的化合物,即使在较高成熟度的沼泽沉积相地层中也可检测出较高的含量。

图 1-(6)以吐鲁番—哈密盆地台参 1 井 4463~4466m 侏罗系煤屑的抽提物作为内陆沼泽沉积相的例子。由图可见,最高的峰是萘烯和菲。菲虽然在这个样品中是最高的峰,但在其它

样品中并不一定是最高的峰。本文所作的芳烃分子离子峰叠加质量色谱图中,参加叠加的与树脂类物质有关的芳烃,只选了萘烯(分子离子 $m/Z234$)作为代表。在这种沉积环境的沉积物的重建离子色谱图 RIC 上还可见到西蒙内利烯、海松烯、脱氢松香亭等具有较高强度的芳烃化合物,但在图 1-(6)中见到这类信息有关的化合物只有萘烯。在图上也可见有萘的存在,但强度不高。荧蒹、芘、苯并[k]荧蒹、苯并[e]芘是中等强度或较小的强度。4-甲基二苯并噻吩的强度很低。

这种芳烃分布的特点与沉积环境联系很密切,因为内陆沼泽生长有大量的陆生植物,同时其相邻陆地区域的高等植物也会被搬运到这一地带聚集,形成一种成煤的地质条件,高等植物信息输入很强,应该是必然的。燃烧现象在这种沉积环境中时有发生,因此燃烧有关芳烃的输入也有一定的强度。

4.7 与火山喷发有关的沉积物

这一沉积环境的芳烃分布特点是“三高一低”:与树脂类物质有关,与燃烧有关的芳烃输入高和三芳甾烃输入高,菲和甲基菲相对强度较低,萘和噻吩类化合物根据具体的沉积条件而定,或许有一定的强度,或许很低。

图 1-(7)是选自塔里木盆地满西 1 井 4158m 下二叠系泥岩的抽提物。下二叠系地层中有数百米厚度的火山岩、英安质凝灰岩、辉绿岩和玄武岩,所以与火山岩、火山喷发岩夹杂在一起的泥岩不能不受火山喷发的影响。

与盆地边缘相比,盆地边缘相与燃烧有关的芳烃中,荧蒹和芘强度比较低,但火山喷发有关沉积物中荧蒹、芘和苯并[k]荧蒹、苯并[e]芘却比较高,其原因不详。

5 结 论

1. 为了研究沉积环境与芳烃分布的关系,可以把芳烃信息分为三类:与陆生植物有关的(包括与树脂类物质、与燃烧、与煤系地层),与盐湖相地层有关的芳烃及芳构化甾烃。

2. 不同的沉积环境具有不同的芳烃分布特点。

致谢 本文成稿过程中,北京石油勘探开发研究院廖志勤同志提供了有益的帮助,致以感谢。

参 考 文 献

- [1] 傅家谟,盛国英. 中国陆相原油的成因和生物标志物组成特征. 沉积学报,1991 年增刊.
- [2] Radke M, Welte D H and Wilsch H. Geochemical Study on a well in the Western Canada Basin relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochem Cosmochim Acta*, 1982, 46: 1831~1848.
- [3] Radke M, Welte D H and Wilsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons; Information of the organic matter type. *Org Geochem*, 1986, 10: 51~63.
- [4] 盛国英等. 膏盐盆地高硫原油芳烃馏分中特征性标志化合物的检出. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报, 贵州人民出版社, 1986.
- [5] Killips S D and Massoud M S. Polycyclic aromatic hydrocarbons of polycyclic origin in ancient sediments, evidence for Jurassic vegetation fires. *Org Geochem*, 1992, 18: 1~7.

[6] Simoneit B R T. 地质体中的环状萜类, 沉积记录中的生物标记物. Johns R B 主编, 科学出版社, 1991.

[7] 吴仁铭等. 毛细色谱-质谱法测定大气飘尘中多环芳烃, 质谱, 1981, 1(1).

DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF AROMATICS IN FORMATIONS UNDER DIFFERENT SEDIMENTARY ENVIRONMENTS

Jiang Naihuang Huang Difan Song Fuqing Ren Dongling

(*Scientific Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing*)

Abstract

Aromatic compounds are classified into three types: higher plant related aromatics salt and gypsum related fused thiophene compounds and sedimentary facies related aromatic steroids. The shallow water marine carbonate sediments are distinguished by trace amounts of resin and combustion related aromatics and tri-aromatic steroids. In shallow water sediments alternated by marine carbonates, gypsum and salts are increasing in resin, combustion, and coal related aromatics, tri-aromatic steroids remain to be low, 4-methyldibenzothiophene can be seen in some samples. The aromatics distribution of inland lake facies are the same as shallow water marine carbonate sediments. The lake border area facies is characterized by higher content of tri-aromatic steroids, resin and combustion related aromatics, but thiophene compounds are always low. The inland salt lake sedimentary facies is similar to the inland lake facies, the difference between these two is only higher content of 4-methyldibenzothiophene in the former. The aromatics distribution in the matter from volcanic eruption is similar to the lake border facies, but with higher content of combustion related to aromatics.

The regular features of aromatics distribution in the sediments with different sedimentary environments are useful in the research source of crude oil.

Key words sedimentary environment aromatic hydrocarbon
correlation of oil-source Tarim basin Mi Yang depression

(本文收到日期1992-07-13)

(修改稿收到日期1993-03-27)

(编辑 廖世芳 孟伟铭)