

生油岩中的多环芳烃

程中第 程克明

(石油勘探开发研究院地质所,北京)

生油岩中多环芳烃的复杂结构及其烷基系列的存在,已于去年研究及文献所证实。即根据低电压质谱,测定氯仿抽提物中的芳烃,含有 C_nH_{2n-p} ($p: 6, 8, 10, \dots, 28$)的不同碳数侧链的烷基芳烃和环烷芳烃,得到这样的结论:成熟度低的生油岩中含有较多的环烷芳烃,一般为一个苯环和三、四个饱和环的单芳甾烷和萜系化合物;成熟度高的生油岩含有较多的短侧链双芳和三芳的烷基芳烃。本文试图根据气相色谱分析资料,找到某些典型芳化物与其热演化的关系,为研究生油岩有机质成熟度及沉积环境,提供新的地化参数。

本实验采用高分辨的石英弹性毛细柱,重点研究了二连盆地额合宝力格凹陷的阿3井(430~1967米)及赛汉塔拉凹陷的赛1井(1406~2324米)的纵向剖面生油岩的芳烃。对赛1井1504米深度的芳烃样品进行了质谱分析,得到了某些芳化物的标准质谱棒图,配合质量色谱图及芳烃标样,文献保留值,对34个较强的谱峰进行了定性。在此基础上又对此两口井的28个芳烃样品进行了色谱定量分析。

一、实 验

样品制备 将生油岩粉碎,过筛小于100目,用苯-甲醇(70:30体积比)溶剂在室温下浸泡72小时(每2小时搅拌一次),过滤分离,得到萃取物。60℃、-600毫米汞柱下烘干至恒重。

柱色层 取萃取物50毫克,用30~60℃石油醚沉淀沥青质,将溶于石油醚的组分用于柱层析分离。吸附剂为层析硅胶和中性氧化铝(1:1),与样品的重量为200:1。用30~60℃石油醚冲洗饱和烃,用苯冲洗芳烃,所得芳烃馏分浓缩后,待进行色谱分析。

色谱分析 利用P-E Sigma 2气相色谱仪,采用长20米,内径0.24毫米石英弹性毛细柱,柱内涂有SE-52固定液,FID氢焰检测器,检测温度300℃,汽化温度280℃,柱温120~290℃,4℃/分。载气 N_2 ,分流(20:1),带尾吹30毫升/分。汽化室后端,柱子之前装有一段过滤柱,柱长4厘米,内径7毫米,内装涂有OV-101固定液的担体,以滤除芳烃样品中未汽化组分及某些极性物质。过滤柱要经常更换。芳烃样品浓缩在尖底小瓶内,进样前用10微升苯稀释,注入量约1.5~2.5微升。根据芳烃色谱图色谱峰的归一化法计算,得到单个芳化物的含量。

质谱分析 在Finigan 4021C型质谱仪上进行，使用电子轰击源，70电子伏特的电离电压，一秒内扫描质量数为65~350，电离室温度250℃。采用长30米，内径0.25毫米的石英弹性毛细柱（SE-52），柱温120~280℃，2℃/分，汽化280℃，载气为氮气，带分流和尾吹。

二、地质环境

阿3井和赛1井分别位于二连盆地的额合宝力格和赛汉塔拉凹陷中部，此两个纵向剖面的地层时代属于晚侏罗世巴达拉湖组至早白垩世巴彦花组（表1），为一套以泥质岩为主的湖相沉积。

表1 阿3井和赛1井地层时代表

Table 1 Diagram of the stratum era of Well A 3 and well Sai 1

井号	地层时代			晚侏罗世巴达拉湖组
	早白垩世	巴彦花组	巴达拉湖组	
井深(米)	上粗段	中细段	下粗段	
阿3井	/	地面~1396.5	1396.5~1942.6	1942.6以下
赛1井	地面~1720	1720~2220	2220以下	/

根据干酪根元素、红外、扫描电镜、岩石热解等项资料表明¹⁾，两个凹陷的下白垩世巴彦花组和巴达拉湖组均具有一定的生油潜力。但巴彦花组上粗段和中细段上部，母质较差，以煤质为主，属腐殖型。巴彦花组的中细段下部和下粗段，母质以草本为主，属过渡型。该区巴彦花组的有机质热演化程度不高，镜质体及反射率在0.5~1.0之间，处于低成熟段。

三、结果和讨论

1. 芳烃色谱定性：在上述色谱条件下，图1示出了赛1井1504米低成熟岩芳烃色谱对比图。图中34个较强色谱峰的定性是根据质谱棒图，质量色谱图，芳烃标样和文献保留值的综合结果，并列入表2。

2. 烷基菲 芳烃色谱中烷基菲系列的分布及含量变化是很有意义的。菲(19号峰)，甲基菲(20~23号峰)，二甲基或乙基菲(24~26号峰)一般总是存在于芳烃色谱峰中，在极不成熟的生油岩芳烃色谱图中，它们峰的强度很小，几乎没有。在生油岩逐渐成熟的过程中，其丰度有很大变化。特别是甲基菲的四个异构体峰，可作为芳烃色谱的特征峰。我们根据归一化法，计算出不同深度下芳烃色谱中菲、甲基菲、乙基菲或二甲基菲的相对含量，以纵坐标为深度，横坐标为含量，作出不同深度下的曲线(图2)。

此二井的生油门限，由热解色谱及镜煤反射率等手段定出。从图2看出，烷基菲含量随深度增加而增高，未成熟段，其含量较低，变化小，菲含量1.5~3.0%，甲基菲含

1)程克明：二连盆地生油条件及油源对比研究

表2 色谱中峰的定性及其主要的质量数表

Table 2 The identification of peaks of GC and its mains quantity numbers

峰号	定性名称	分子峰及主要碎片峰*m/z
1	2-甲基萘	142, 141, 115
2	1-甲基萘	同上
3	1,1-联苯	151, 153, 152, 176
4	乙基萘	141, 156, 115
5	二甲基萘	156, 141, 115
6	二甲基萘	同上
7	二甲基萘	同上
8	二甲基萘	同上
9	二甲基萘	同上
10	甲基乙基萘	155, 170
11	三甲基萘	170, 155
12	三甲基萘	同上
13	三甲基萘	同上
14	三甲基萘	170, 155
15	三甲基萘	同上
16	1-甲基氧蒽(1-甲基二苯并呋喃)	182, 181, 152, 91
17	1,6-二甲基-4-异丙基萘	183, 198, 181, 168, 153
18	1-甲基-7-异丙基萘a	169, 184, 171, 153
19	菲	178
20	3-甲基菲	192, 191, 165
21	2-甲基菲	同上

22	9-甲基菲	同上
23	1-甲基菲	同上
24	二甲基或乙基菲 ^b	206
25	二甲基或乙基菲 ^b	同上
26	1,7-二甲基菲(海松烯) ^b	同上
27	茈萸 ^{b,c}	202
28	茈 ^{b,c}	202
29	1-甲基-7-异丙基四氢化菲	223>238>208>193
30	1-甲基-7-异丙基菲(萘烯)	219>234>204>189
31	C ₃ -菲 ^b	220
32	甲基茈	216>215>189
33	苯并(a)萸 ^{b,c}	228
34	茈 ^{b,c}	252

*: 分子峰和碎片峰按其强度依次表示

a: 此峰中还有少量的2-甲氧基联苯

b: 根据质量色谱及文献保留值定性

c: 根据芳烃标样定性

未注明的峰, 都获得质谱棒图并与标准质谱图及文献保留值核实

量3.0~7.0%、二甲基或乙基菲含量5.0~9.0%。进入生油门限后, 菲含量变化不明显, 而甲基菲含量变化较大, 高达15%, 最低含量也超过未成熟段, 并且从未成熟岩到成熟岩之间的演化有明显的拐点。二甲基或乙基菲含量变化也有同样趋势。因此, 我们可以考虑甲基菲在热演化含量变化的拐点, 帮助判断生油门限及成熟度的对比。

3. 萘烯和四氢化菲 来自高等植物类脂中的物质, 如海松烯、萘烯及其前身四氢化菲也存在于这两口井的生油岩芳烃中, 图3示出了质谱分析所得到的萘烯及四氢化菲的质谱棒图。文献所述, 萘烯来自松香酸演化而成, 其中间体为脱氢松香亭和四氢化菲。海松烯来自海松酸演化而成, 它的含量在此二口井生油岩芳烃中较低, 其色谱保留时间容易与其他二甲基菲或乙基菲重叠, 没能得到海松烯的质谱棒图。

由色谱图计算出萘烯和四氢化菲在芳烃中的相对含量, 并划出它们随深度变化曲线(图4)。该图中还划出C₃-菲(31号峰)含量变化, 峰31号由质量色谱定性为C₃-菲,

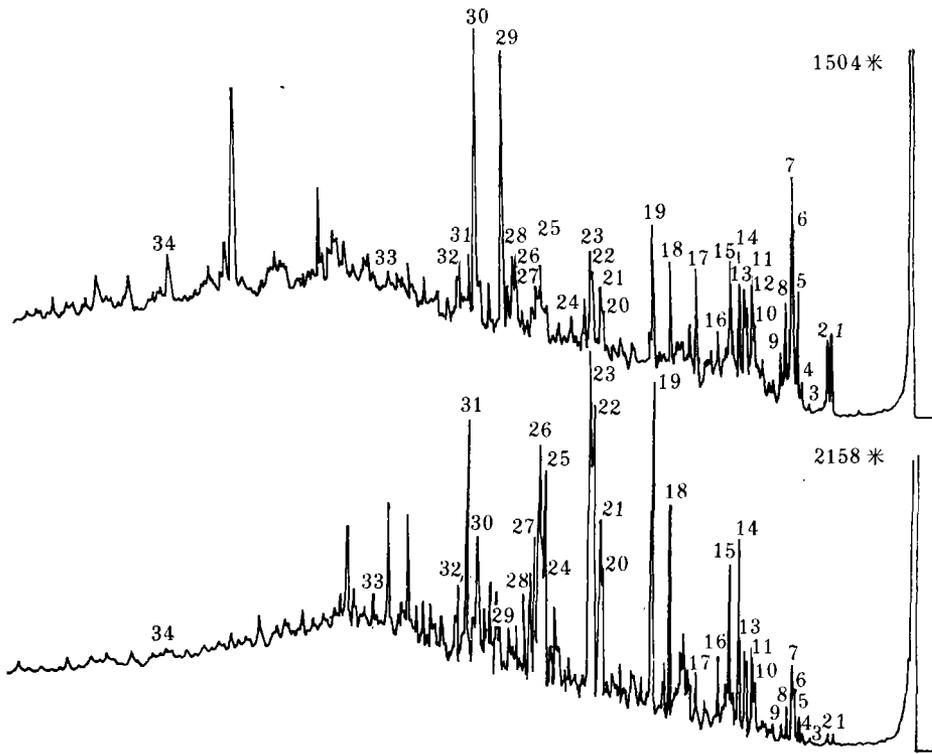


图1 赛1井1504米及2158米深度的芳烃色谱图

Fig. 1 Gas chromatograms (FID) of aromatic fraction at 1504 m and 2158 m depth of Well Sai 1

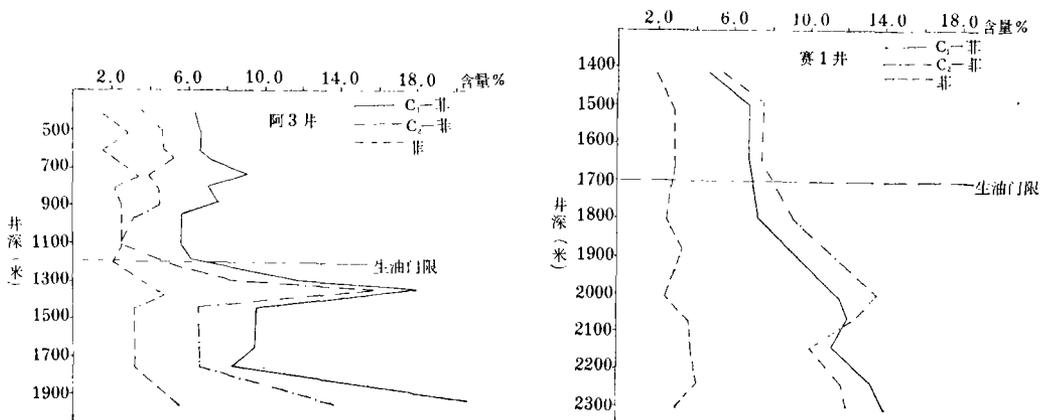


图2 赛1井及阿3井中的烷基菲(菲、C₁-菲、C₂-菲)随深度变化图

Fig. 2 Variations of alkylphenanthrenes (phenanthrene, c₁-phenanthrenes, c₂-phenanthrenes) with depth of Well A3 and Sai 1

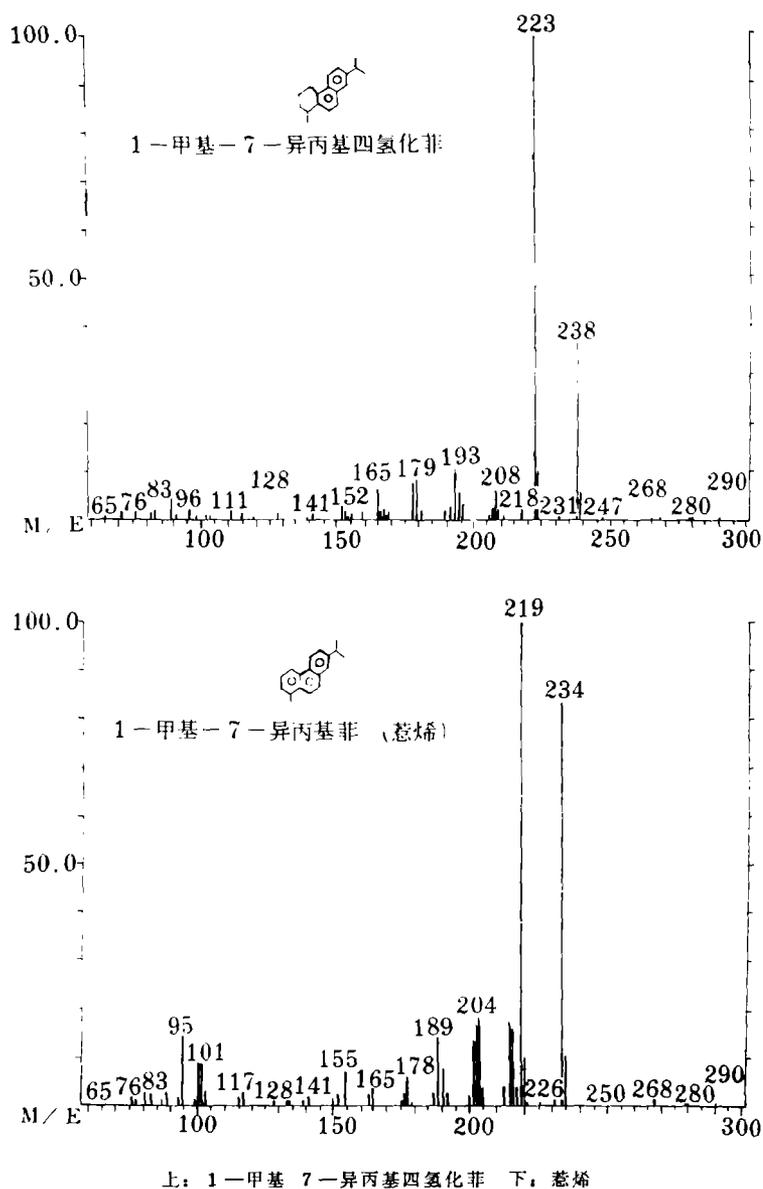


图3 蒽烯和1-甲基、7-异丙基四氢化菲的质谱棒图

Fig. 3 Mass Spectrum of retene and 1-methyl, 7-isopropyl tetrahydrophenanthrene

它的含量变化也很有意义，即随着四氢化菲和蒽烯的含量减少而增大。从图4看出，未成熟段，蒽烯含量为4~14%，四氢化菲含量为1~13%，它们的含量波动变化较大，含量较高。在成熟段，蒽烯含量5~2%，四氢化菲含量为9~1%，它们随成熟度增加而降低。 C_3 -菲的含量在未成熟段低于5%，进入成熟段后，可增加到21%，而后逐渐减弱。从这三种烷基菲含量的相对变化，可反映芳烃的热演化特征。在未成熟岩中，有机质有可能朝着四氢化菲和蒽烯方向演化；在成熟生油岩中，它们逐渐演变为短侧链

烷基菲，促使甲基菲和二甲基或乙基菲含量的增高，这也说明该两井的有机母质主要来自高等植物。

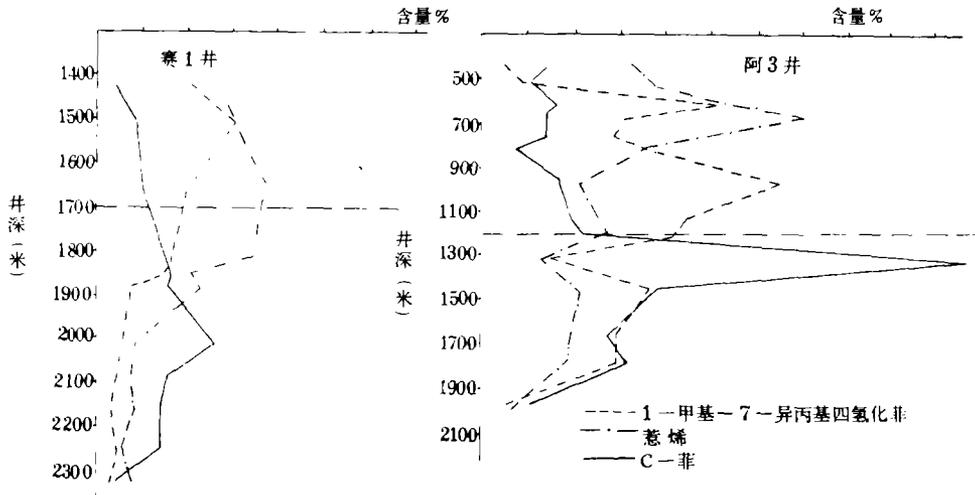


图4 寨1井和阿3井中1-甲基、7-异丙基、四氢化菲、萘烯、C₃-菲随深度变化

Fig. 4 Variations of 1-methyl 7-isopropyl tetrahydrophenanthrene, retene and C₃-phenanthrene with depth of Well A3 and Sai 1

4. 其他多核芳烃 根据质量色谱及芳烃标样，对某些含量较低的多核芳烃进行了定性和定量，比较典型的如：荧蒽、芘、苯并(a)蒽、苊等物质，其含量随深度变化见图5。除芘外，在未成熟和成熟岩芳烃中，它们的含量都较低，变化较小，一般在2%以下。芘的含量在未成熟岩中较高，均为总芳烃的1%以上，有的高达15%，而成熟岩中的芘量大大减少，一般低于1%。

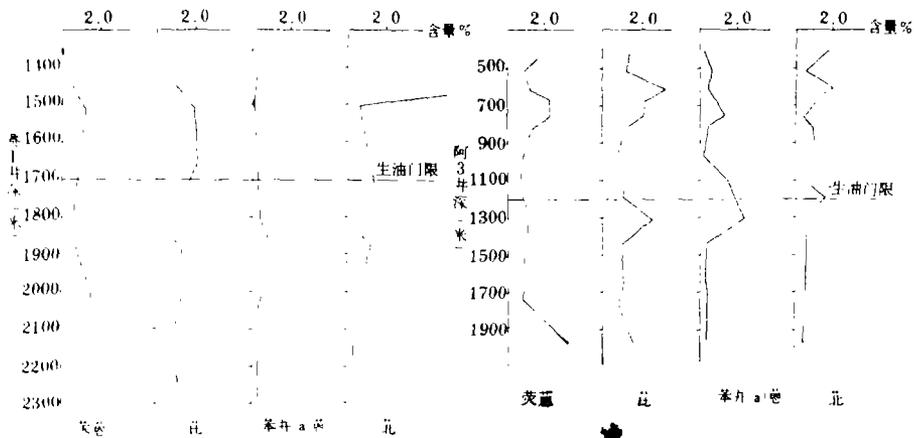


图5 寨1井和阿3井的荧蒽、芘、苯并(a)蒽、苊随深度变化

Fig. 5 Variations of fluoranthene, pyrene, beng(a)anthracene, perylene with depth of well A3 and Sai 1

四 小结

1. 短侧链烷基菲遍布于不同深度的生油岩芳烃中，其量随生油岩成熟度增加而明显增高。特别是甲基菲，在成熟岩芳烃中其量大于 6%，从未成熟到成熟岩中的热演化阶段，有明显拐点。

2. 双芳的烷基萘系列也存在于芳烃色谱中，本文没有进行定量研究，因为烷基萘沸点较轻，在溶剂挥发中易受到损失，造成定量的不准确性。

三芳环以上的多核芳烃，在生油岩芳烃中其量较小，并且在该色谱条件下，难于分清它们多个的异构体，在定性和定量分析中较为困难。

3. 代表高等植物的海松烯和萜烯物质，存在于湖相沉积岩的芳烃中，并且含量随成熟度变化也较明显，是否有助于研究有机母质来源，应引起地化工作者的进一步研究。

本项工作得到中国科学院北京感光研究所质谱组康志泉、蒋可的协助，谨致谢意。

(收稿日期：1982年11月22日)

参 考 文 献

程中第, 姜乃煌, 1982, 气相色谱、色质联用分析原油及生油岩中芳化物的研究, 有机地球化学学术会议论文集。

黄第凡等, 1983, 早 2 井岩石抽提物中未成熟和成熟芳烃系列化合物组成分布的比较, 地球化学, 25~32页。

J. Rullkotter and D.H.Welte, 1979, Oil-oil and oil-condensate correlation by low GC-MS measurements of aromatic hydrocarbons. *Advances in Organic Geochemistry*

B. Tissot and D.H.welte, 1978, *Petroleum Formation and Occurrence*. New York

Stuart G.Wakeham, 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments---I. Compounds having anthropogenic Origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol.44

Stuart G.Wakeham, 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments---II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* vol.44

Mair B.J. and Martinez-pico J.L., 1962, Composition of the trinuclear aromatic portion of heavy gas oil and light lubricating distillate. *Proc. Am. petrol. Inst.*, Sect. 111, 42,

POLYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOURCE ROCK

Cheng Zhongdi Cheng Keming

(Institute of petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in source rock from Wells A 3 and Sai 1 of the Erlan basin of Neimongol Autonomous Region are taken for examples. In this article alkyl-naphthalene and alkylphenanthrene homologs of the short chains, fluoranthene, pyrene, methylpyrene, benz(a)anthracene, perylene, etc. are identified and quantified by GC and GC-MS. Perylene (1,7-dimethylphenanthrene), retene (1-methyl-7-isopropylphenanthrene) and 1-methyl-7-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthrene regarded as representative materials of high plant lipids have been found in different depths of PAH in source rock.

The relative contents of alkylphenanthrenes (phenanthrene, C₁-phenanthrene, C₂-phenanthrene, retene, etc.) exhibiting gradual changes with increasing depth in aromatic fraction of sedimentary rocks from the two wells in different depths are calculated and revealed in this article. It seems that the changes can reflect the maturity of source rocks. The unclear changes of relative contents of fluoranthene, pyrene, etc. with different depths are discussed as well.