

我国南方早古生代沉积岩中芳烃化合物的地球化学特征

徐 濂 邱蕴玉 吴 笛 梁 舒

(地质矿产部石油地质中心实验室)

作者采用薄层色谱、气相色谱等分离分析技术,对我国下古生界(包括志留系、奥陶系、寒武系和震旦系)四个地层的沉积岩中的芳烃化合物进行分析和研究。研究表明,这些地层中芳烃化合物的演化和分布特征,对判别生油母质类型和成熟度以及油源对比等具有实用意义。

本文主要对我国扬子准地台南缘下古生界(包括志留、奥陶、寒武、震旦)中的芳烃化合物进行研究。鉴于这些海相地层时代老、地质变动多、有机质演化高、可溶有机质含量少(苯-甲醇抽提物一般为 $5 \times 10^{-3}\%$),这就不可避免地给有机质的分离分析带来一定难度。我们采用微量分析技术对这些海相地层中的芳烃化合物进行分析和鉴定。以探讨芳烃化合物的石油地球化学意义。

一、实 验

1. 样品处理: 岩样粉碎至小于80目,用苯:甲醇=9:1溶剂抽提,过滤蒸馏后获得抽提物。

2. 薄层色谱分离: 上述苯-甲醇抽提物用0.5ml氯仿溶解,点样于 $5 \times 20\text{cm}$ 薄层板上,先用正己烷展开,分出烷烃,待正己烷挥发后,再用正己烷-二氯甲烷(1:2)展开芳烃,用薄层色谱扫描法切割五环以前的芳烃馏份进行气相色谱分析。

3. 仪器及分析条件: 日本岛津公司的GC-7A气相色谱;氦气作载气,流量 $2.5\text{ml}/\text{min}$,进样温度 300°C ,弹性石英毛细柱,固定液SE-54,程序升温,初始温度 80°C ,升温速率 $3^\circ\text{C}/\text{min}$,终温 290°C 。

色谱-质谱分析。色谱条件与上述分析条件相同,质谱是西德产MAT-312型,分辨率1000,离子源温度 250°C ,进样温度 270°C ,加速电压 3kV ,倍增电压 2kV ,采用电子轰击源(EI),电子束能量 70eV ,发射电流 0.5mA 。

二、芳烃的石油地球化学意义

1. 下古生界的芳烃地球化学特征及分布规律

我们对早古代志留、奥陶、寒武纪和震旦纪四个地质年代的61块岩样及沥青样进行

了芳烃化合物的分析。分析结果表明，（1）这些样品中的芳烃化合物主要是菲、甲基菲、二甲基菲、芘、蒽及其烷基同系物，次要成分为苯并呋喃、噻吩、联萘类及其烷基系列；（2）几乎所有的样品都含有菲、芘、蒽系列；（3）这些芳烃化合物结构中都具有甲基基团。

上述这些特征可说明，古代沉积物和石油中芳烃的取代作用比较强，在热演化作用下，芳核上的氢原子可以被甲基、乙基甚至丙基等烷基基团所取代，从而生成带支链的烷基芳烃结构。随着石油的成熟度增加，芳环上的取代作用越多。苯系芳烃比较稳定，不易发生破坏环的加成反应，却易发生苯环的取代反应。当石油演化进入到较高成熟阶段，或沉积岩进入高演化阶段时，芳环上的烷基能渐次断裂，使高分子的正烷基向低分子的正烷基逐渐演化。我国南方下古生界各层组演化较深，其芳核一般都只带有甲基基团。

与第三系沉积岩相比，南方下古生界各层组的芳烃显示了以缺乏单环和双环为特征，第三系沉积岩中的芳烃则以二环萘的烷基同系物和菲及其烷基同系物为主。由此看来，随演化程度的增高，芳烃趋向于稠合和向多环方向发展，结构更为稳定，因而能在高温、高压的高演化条件下保存下来。从而可以认为古老沉积岩和石油中的芳烃，结构比较复杂，常被烷基所取代，系列比较齐全。而近代沉积物，包括海底、河底、洋底淤泥或表层沉积物中的芳烃，一般不带烷基或烷基很少，结构比较单一。

从分布特征看，随着地层时代的不同也有明显的差异（图1）。志留系芳烃以菲、甲基菲、二甲基菲、芘、甲基芘和蒽、甲基蒽为主，分布曲线呈锯齿状；奥陶系四甲基菲和蒽的含量较高，甲基菲、二甲基菲、芘和甲基芘的含量较少；寒武系中芳烃萘并萘特高，蒽较低。

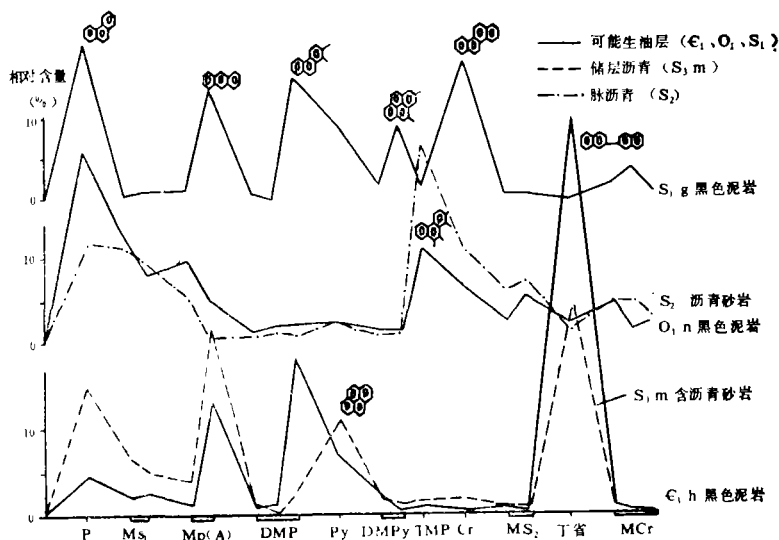


图1 志留、奥陶和寒武系样品中芳烃的分布

2. 芳烃的演化

在芳烃的气相色谱图上都存在着菲和四个甲基菲的特征组合。我们以四个甲基菲之和作分子,以菲作分母进行计算(表2),并作出它们随深度而变化的曲线(图2)。图中表明这些比值随埋深增加而有下降趋势。图上另一条曲线是2-甲基菲与菲的比值,也显示随埋深而逐渐变小。另外,表2列出的1MP/P, 3MP/1MA比值随埋深度而降低的趋势也很明显。因此,上述比值可作为研究有机质热演化的重要参数。

表 2 芳烃比值随埋深的变化表

样品编号	取样深度 (m)	地质年代	岩 性	$\frac{MP}{P}$	$\frac{2MP}{P}$	$\frac{3MP}{1MA}$	$\frac{1MP}{P}$
77	2856.6	O _{1L}	云质灰岩	2.46	0.96	0.65	0.25
74	2949.6	E ₂	含灰质白云岩	0.71	0.19	0.44	0.16
73	3000.0	E ₂	泥云质灰岩	0.88	0.25	0.21	0.13
70	3150.0	E _{1m}	灰黑色白云岩	0.78	0.08	0.18	0.10
68	3347.0	E ₁ ¹	灰黑色粉质云质灰岩	0.60	0.09	0.14	0.15
66	3392.9	E ₁ ¹	灰黑色含云灰质泥岩	0.37	0.13	0.13	0.06
71	3427.0	Z ₆	灰深色页岩	0.94	0.30	0.30	0.21

注: P 菲; MP甲基菲; 2MP 2-甲基菲; 3MP 3-甲基菲; 1MP 1-甲基菲; 1MA 1-甲基菲。

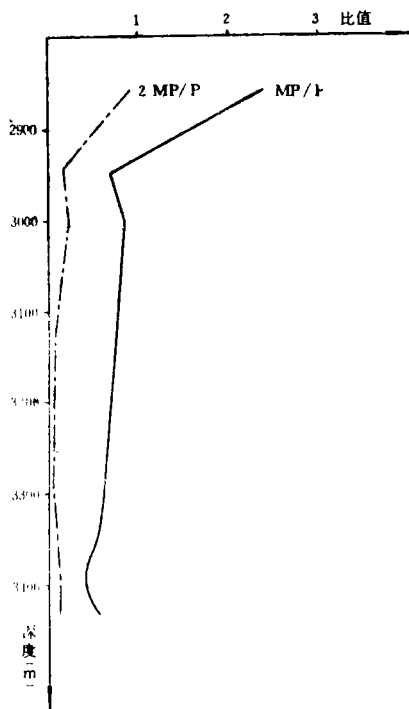


图2 芳烃比值随深度的变化

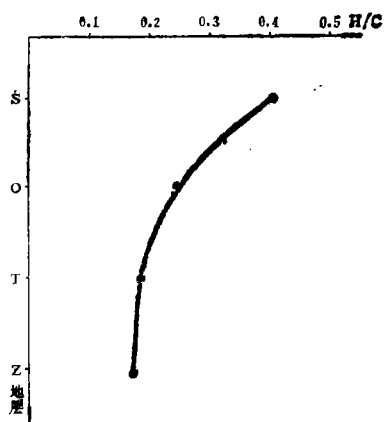


图3 干酪根的H/C原子比值随地层层序的变化

表3 下古生界各层系样品中干酪根的H/C、O/C原子比值

岩 性	层 位	H/C	O/C
沥青砂岩	S _{3m}	0.53	/
脉 沥 青	S ₂	0.46	0.02
黑色页岩	S _{1g}	0.46	0.20
黑色页岩	S _{1g}	0.17	0.03
灰黑色泥岩	O _{3w}	0.36	0.04
黑色含硅泥岩	O ₂ ¹	0.16	0.06
黑色泥岩	O _{1h} ²	0.20	0.05
黑色泥岩	O _{1h}	0.25	0.04
灰黑色云质灰岩	O _{1L}	0.28	0.02
灰黑色页岩	€ _{2y}	0.13	0.02
灰黑色泥云质灰岩	€ _{2p}	0.29	0.05
碳质泥岩	€ _{1h}	0.13	0.03
黑色泥岩	€ _{1h}	0.18	0.04
黑色碳质泥岩	€ _{1h}	0.24	0.03
黑色含泥含碳中晶灰岩	€ _{1h}	0.23	0.02
灰质泥岩	€ _{1h}	0.13	0.04
黑色含硅质泥岩	€ _{1h}	0.12	0.01
深灰细粉晶含泥云岩	€ _{1m}	0.22	0.04
灰黑色组粉晶含泥灰岩	€ _{2p}	0.20	0.02
黑色燧石岩	Z	0.14	0.03
灰黑色团粒中细晶含泥灰岩	Z _h	0.19	0.02
灰黑色泥晶泥质灰云岩	Z _m	0.20	0.01

为了证实上述的演化趋势，曾对下古生界志留、奥陶、寒武和震旦四个层系共22块样品的干酪根做了碳、氢和氧元素分析（表3）。从表3可以看到，H/C原子比一般都很低，仅志留系的沥青砂岩H/C原子比较高（0.53）。根据划分干酪根类型的演化图，它位于各种类型干酪根演化途径的根部，无法区分干酪根类型。图3以H/C原子比均值作横座标，地层层序作纵座标，从中也可以看出H/C原子比值随地层变老而有规律的降低。与甲基菲指标的演化趋势相似。

3. 油源对比

在进行油源对比时，我们认为选择稳定的芳烃化合物较为合适。例如不稳定的双环芳烃不但在抽提、分离和纯化过程中容易损失，而且在漫长的地质过程中各种地质因素

的影响易于失去对比性。图4是浙江康山志留系的沥青脉与可能生油岩的奥陶系样品中稳定芳烃的图谱。从图上可以看到两条芳烃谱图对比性较好，而它们与寒武和震旦系样品的芳烃图谱却不相同。因此可认为康山沥青可能来自奥陶系。

我们利用上述芳烃特性，对已知的两组油源岩及其烃类产物进行了分析。即贵州凯里志留系的沥青砂岩和灰色泥岩，以及翁安朵丁寒武系的沥青砂岩和黑色碳质泥岩作了芳烃分析。在所得色谱图上，计算了三环芳烃系列化合物的芳烃指数（表4）。从表中可以看到：志留系和寒武系的沥青砂岩，以及寒武系的黑色碳质泥岩可认为是同源，其五项指数的比值都很接近。与凯里南皋志留系灰色泥岩相比，几乎所有芳烃指数都相

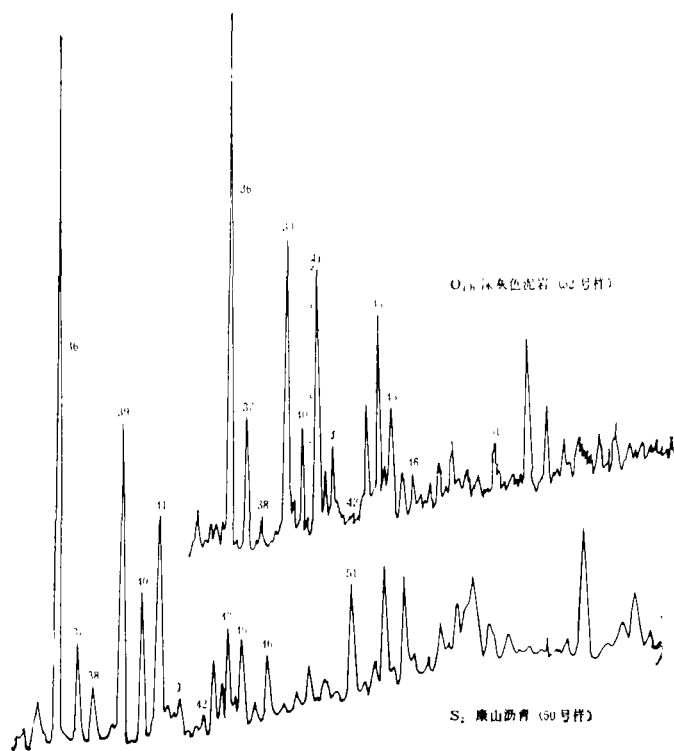


图4 稳定芳烃的气相色谱图

差较大。志留系和寒武系的沥青砂岩，以及寒武系的黑色碳质泥岩的二、三、四和五环芳烃系列齐全，与志留系的灰色泥岩有着较大的差别。据此可认为，贵州凯里志留系中的沥青可能来源于寒武系黑色碳质泥岩。

4. 生油母质类型的识别

把下古生界三个层位——寒武、奥陶和志留系的黑色泥岩芳烃中的菲、芘和蒽绘制成三角图（图5）。图中可看到，芳烃的这种三角图可把寒武、奥陶和志留系的黑色泥岩区分开来。如寒武系黑色泥岩，是在海侵高潮期沉积的富含有机质的粘土沉积物，其存在的生物主要是低等原始海藻—细菌超微浮游植物群，营浮游的远海类低等无脊椎软

表4 三环芳烃系列化合物指教

分析号	地 区	时 代	岩 性	芳 烃 指 数				
				MPI	MPI ₁	MPI ₂	$\frac{3MP}{2MP}$	$\frac{9MP}{1MP}$
1	贵州凯里	S ₁	沥青砂岩	4.06	1.96	2.74	0.44	0.85
2	贵州凯里南皋	S ₁	灰色泥岩	0.57	0.36	0.40	0.80	1.05
3	贵州翁安朵丁	Є _{1m}	沥青砂岩	3.23	2.01	2.85	0.41	0.71
4	贵州翁安朵丁	Є _{1n}	黑色碳质泥岩	2.91	1.81	2.32	0.56	1.10

MPI=甲基菲总和/菲; $MPI_1=1.5(2-MP+3-MP)/P+1-MP+9MP$

$MPI_2=3(2-MP)/P+1-MP+9MP$; 其他参看表2注释。

体动物组合。从残留在干酪根中尚未完全降解的有形有机颗粒组份分析来看，母源物质主要为个体微小营浮游的原核生物球形兰藻及真核生物多种形状疑源类古植物群组成，混有原生动物肉足类放射虫类的泡沫虫。而奥陶系黑色泥岩是早古生代第二次海侵高潮期含有机质的粘土沉积物。其水体生物除营浮游的藻类及疑源类超微生物外，随着大气中含氧量的增加，环境开放性的增长而逐渐复杂多样，出现了营漂浮生涯笔石类群体生物占统治的地位，并渗入游泳能力较强的三叶虫，以及小型无绞纲腕足类深水组合生物。志留系黑色泥岩与上述都不相同，是一套海退序列的碎屑沉积，古地理面貌与寒武、奥陶系相比完全改观，原属槽区盆地相的沉积，到志留系时基本变成了滨海—陆架相沉积，因此，有机质丰度大为降低，在干酪根中尚见部分长条状、棱角状类壳质体，可能由陆屑有机屑渗混。

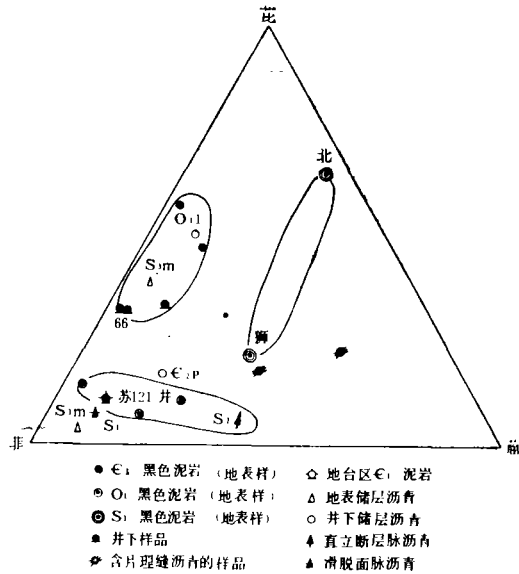


图5 志留、奥陶和寒武系沉积岩中苈菲和蒾三角图

四、下古生界芳烃来源的探讨

众所周知，下古生界各层系样品中的有机质主要由一些低等生物，例如藻类、细菌和一些其他微生物等浮游植物和底栖动物提供的。对于现代沉积物和一些第三系样品中的芳烃，解释为来自松香酸芳构化衍生而来，从图6松香酸的衍化途径来看，是可以解释的。图6中松香酸衍生成三环芳烃—萜烯（1-甲基-7-异丙基菲）；由海松酸衍化成海松烯（1,7-二甲基菲）。至于下古生界各层位样品中芳烃的来源，我们认为可能由其原始母质的化学组份中的甾萜类的芳构化及一些直链萜类、类异戊二烯烃类的环化和芳

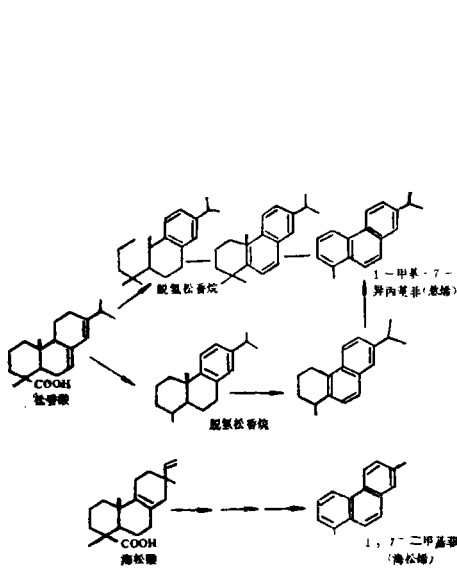


图6 从松香酸转变成三环芳烃可能的化学途径

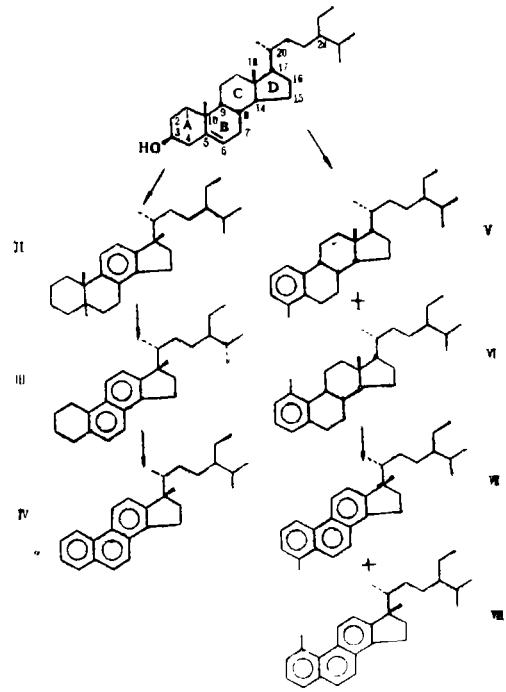


图7 由甾醇转化成各种芳香烃的简单反应途径

构化而成。例如：麦肯齐等 (A.S.Mackenzie) 用图7来表示甾醇的芳构化作用的二个途径。最后变成三芳甾烷。我们认为，在下古生界各样品，由于时代老，演化程度高，其D环上的侧链早已断裂。据蒂索和威尔特 (Tissot, B.P.和Welte, D.H.) 的资料，在有机质进入成熟期后，其侧链就开始断裂。由于D环是一个五元环，它受到的张力较大，在进一步的热成熟作用中，D环容易断裂，这样就形成带甲基的三环芳烃。

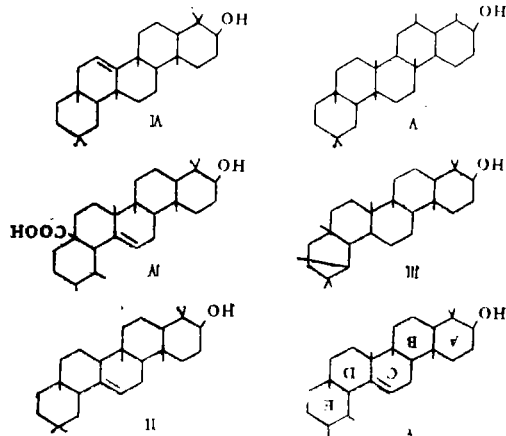


图8 六种五环三萜烯分子的分子结构式 (根据姜春等资料)

I. α-甾树树精 II. β-甾树树精 III. 别粹木脑 IV. 乌索酸 V. 无羧甾醇 VI. 蒲公英甾醇

姜善春等认为：五环三萜烯类，经芳构化反应能生成多环芳烃。同时他们提出六种环五三萜烯，如图8所示。这样对解释甾类和萜类芳烃的生成提供了依据。

(收稿日期：1986年5月20日)

参 考 文 献

- [1] 徐濂、张湘济、庄玉人，1980，岩石、原油中双、叁环芳烃的分析方法及其地质意义的初探讨，石油实验地质，第2卷 第2期。
- [2] 徐濂、张湘济，1981，薄层色谱、荧光光谱法测定岩石中的花，石油实验地质，第3卷 第2期。
- [3] 徐濂，1982，花的质谱鉴定及其有机地球化学意义，石油与天然气地质，第3卷 第4期。
- [4] 姜善春，傅家谟，1985，对长江口以东海洋沉积物中晕苯等多核芳烃物的探讨，东海海洋，第3卷 第2期。
- [5] Lee, M.L., Vassilaros, D.M. and Novotny, M., 1979, Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. Anal. Chem. 51, 768-774.
- [6] Radke, M., Melte, D.H. and Willsch, H., 1982, Geochemical study on a well in the western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to rank. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1-10.
- [7] Radke, N., Willsch, H., Leythaeuser, D. and Teichmüller, M., 1982, Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. Geochim. Cosmochim. Acta. 46, p.1831-1848.
- [8] Radke, M., Welte D.H., 1981, The methylphenanthrene Index(MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. Advances in organic Geochemistry 1981, P.504-512.
- [9] White, C.M., Lee, M.L., 1981, Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal. Geochim. Cosmochim. Acta. 44, 1925-1832.

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF
AROMATIC HYDROCARBONS IN LOWER
PALEOZOIC OF SOUTHERN CHINA

Xu Lian Qiu Yunyu Wu Di Liang Shu

(Central Laboratory of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Applying thin layer chromatography and gas chromatography, analysis and study are made on aromatic hydrocarbons of four Lower Paleozoic strata, including Silurian, Ordovician, Cambrian and Sinian systems. The evolutionary pattern and distributive characteristics of aromatic hydrocarbons are meaningful for the study of the types of source rocks and its maturity and oil/rock correlation.