

沾化凹陷生油岩的裂解色谱、裂解 色谱—质谱分析及地球化学意义

史继扬

R.P.菲耳普*

(中国科学院地球化学所)

(澳大利亚联邦科学工业研究组织化石燃料部)

有机地球化学研究中,目前大量的报导是对地质样品中可溶有机质的组成、结构的研究。可溶有机质中正烷烃偶奇优势,甾、萜分布等,已广泛用于油、气勘探,评价生油岩有机质母质来源、成熟度和对比油源。但可溶有机质碳含量占生油岩中有机碳不到百分之五,生油岩中大部分有机质是以干酪根形式存在,油、气的成因与干酪根密切相关。近年来,裂解色谱、裂解色谱-质谱已用于研究干酪根中结合烃类的组成、结构,并用于指示沉积岩中有机质的成熟度、母质输入等^[1、2、3],我国近年来也开始研究干酪根的裂解色谱¹⁾,本文则报导利用裂解色谱、裂解色谱-质谱研究一个已知地球化学剖面沉积有机质成熟度和沉积环境的尝试,探索建立评价生油岩成熟度的快速、有效的有机地球化学方法。

样 品

分析的样品为四个钻孔岩芯样,采自我国东部渤海湾盆地济阳拗陷北部的沾化凹陷,产出层位属于下第三系沙河街组一、三、四段。这些样品埋深不一,过去作过可溶有机质中有关生物标志物的研究,研究结果表明它们有不同的成熟度,沙河街四段沉积环境不同于沙河街一、三段^[4]。因此本研究将它们作为一个已知剖面,用裂解色谱、裂解色谱-质谱研究它们的不溶有机质,有助于认识不同演化程度生油岩的不溶有机质的地球化学特征,了解裂解色谱、裂解色谱-质谱评价生油岩演化特征的可靠程度。

实 验

先将样品粉碎至100目,取一部分进行裂解色谱分析,另一部分用三氯甲烷/甲醇(V/V = 1/1)回流抽提48小时后,进行裂解色谱-质谱分析。

裂解使用居里点裂解装置^[5],在610℃裂解15秒,然后将裂解产物导入色谱进样器进行色谱分析或导入色谱-质谱进样器进行色谱-质谱分析。

1) 阎霞等“应用热解气相色谱法研究干酪根的类型及其演化特征”,第二届有机地球化学和陆相生油会议论文(1984)

* 现在工作地点:美国俄克拉荷马大学地质、地球物理系。

色谱分析使用HF5710气相色谱仪,分离柱为熔融硅空心毛细管柱,长50米,内径0.2毫米,固定相SE-30,操作温度0℃—300℃,升温速率4℃/分。

色谱—质谱分析使用Finnigan4023色谱—质谱仪和INCOS数据处理系统。色谱柱为涂SE54熔融硅空心毛细管柱,长25米,内径0.3毫米,色谱操作条件与色谱分析相同。质谱分析的灯丝电流0.25mA,电子能量70eV。由于样品用量仅100μg,甾、萜含量极微,为了测出萜类,使用多离子检测(MID)技术,单离子的记录时间为0.1秒。各类化合物的检测离子列于表1。

表1 各类化合物的特征离子质量

Table 1 Masses of characteristic ions in various compounds.

化合物类别	特征碎片离子的质量
烯 烷	69
烷 烷	71,85
五环三萜烷	149,177,191
五环三萜烯	189,231

结果与讨论

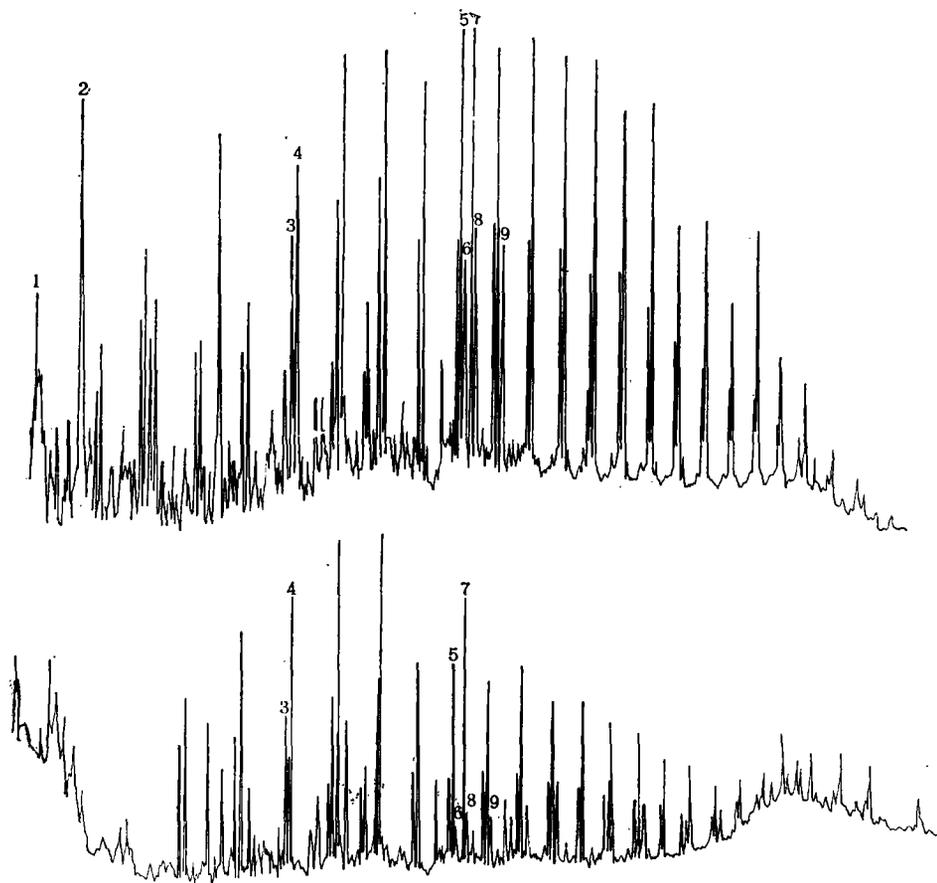
1. 裂解色谱 干酪根裂解色谱,可用来分析沉积岩中有机质的沉积环境、母质输入和成熟程度。

D·V·明特对典型的海相沉积岩和沼泽相沉积有机质进行裂解色谱分析后,指出海相沉积有机质的裂解产物主要有烷基苯、正烷烃、正烯烃、支链烷烃等,碳数多在C₂₀以下,来自陆源高等植物的沼泽相沉积,裂解产物中有酚类化合物,正烷烃碳数较高^[5]。R·P·菲耳普指出,岩石裂解色谱中,海相沉积有机质和陆相沉积有机质的区别,主要是正烷烃/正烯烃双峰分布范围不同,海相沉积物的正烷烃/正烯烃双峰分布范围较窄,陆相沉积物的正烷烃/正烯烃双峰分布范围较宽,可从C₄到C₃₀²⁾。本研究中,沾化凹陷下第三系沉积岩裂解色谱有少量低碳数烷基苯和一系列正烷烃/正烯烃双峰,碳数分布较宽,从C₉到C₃₀,具有陆相沉积特征。但其中沙一、沙三段的裂解色谱与沙四段的裂解色谱有差异,沙一、沙三段沉积岩在正烷烃/正烯烃某些碳数范围有奇偶优势,如垦37-2在C₁₅—C₁₉、C₂₃—C₂₇,义21在C₁₇—C₂₇,义32-3在C₂₃—C₂₇显奇偶优势,沙四段沉积岩(罗14)却在C₂₀—C₃₀有偶奇优势。这与作者研究沾化凹陷沉积岩可溶有机质的正烷烃分布结果一致。根据岩性分析,作者曾指出沙一、沙三段主要是泥岩、油页岩,沙四是泥岩夹灰岩和石膏层,后者为陆相咸水沉积,沙四段可溶有机质正烷烃显偶奇优势,是由于沉积有机质在强还原环境转化结果^[4]。现在裂解色谱的研究结果,说明裂解色谱可以与可溶有机质色谱一样,反映不同环境沉积的有机质,即陆相盐湖沉积

有机质的裂解色谱中，正烷烃/正烯烃双峰有偶奇优势。

姥鲛烷/植烷比值是一项为人们熟知的地球化学指标，它用来指示沉积环境的氧化还原程度。姥鲛烷相对含量愈高，表示沉积环境的相对氧化程度愈高。根据岩石裂解色谱计算的Pr/Ph比值，沙一、沙三段样品的Pr/Ph比值较大(>0.9)，而沙四段的很小，为0.27，这说明沙四段罗14的沉积环境较其他沙一、沙三的还原程度较高。这与沙四段裂解色谱中正烷烃/正烯烃双峰有偶奇优势的结果相符，因为正烷烃/正烯烃双峰偶奇优势反映了沙四段是还原性强的陆相盐湖沉积。

本文研究的岩样，在可溶有机质脂肪烃中，未发现过姥鲛烯、植烯^[4]，但岩石裂解色谱中，均发现了姥鲛烯、植烯，这些烯烃显然是由于干酪根热裂解后产生的。D·V·明特等认为姥鲛烯普遍存在于沉积岩有机质裂解产物中，它的母质是叶绿素^[5]。S·R·特拉等认为这类异戊二烯烃来自藻类，它与干酪根结合存在于沉积岩中，早期成岩作用阶段的异戊二烯—干酪根结合形式不同于晚期成岩作用阶段的结合形式，如用现代藻席裂解分析，发现有姥鲛烯和植烯，但从褐煤中分离出的藻质体(alginite)，裂解分析



注：上图为星37-2，下图为义21

1.甲苯 2.二甲苯 3.C₁₃烯烃 4.n-C₁₃ 5.n-C₁₇ 6.姥鲛烷 7.姥鲛烯-1 8.姥鲛烯-2 9.植烷

图1 星37-2、义21裂解色谱图

Fig. 1 pyro-chromatogram of Ken 37-2, Yi-21

后,未发现姥鲛烯和植烯^[1],作者在研究沾化凹陷下第三系生油岩可溶有机质时,未发现过姥鲛烯和植烯,但在裂解分析中却发现了丰富的姥鲛烯和植烯(图1、2),显然,它们是来自干酪根裂解产物。为了比较它们与样品成熟度关系,选用姥鲛烯-1/n-C₁₇比值,从表1看出,埋深较浅的垦37-2(1845m)、义21(2757m)的比值大于1.1,埋深较大的义32-3(2899m)和罗14(2978m)比值小于0.3,由于沾化凹陷面积小,东西方向长仅60公里,南北方向宽30公里,第三系无沉积间断,可以认为其干酪根热演化程度增加顺序与埋藏深度增加顺序一致,因此姥鲛烯随样品埋藏深度增加逐渐减少,说明随着干酪根热演化程度增加,姥鲛烯含量逐渐减少。姥鲛烯含量的变化,可以反映干酪根热演化的程度。

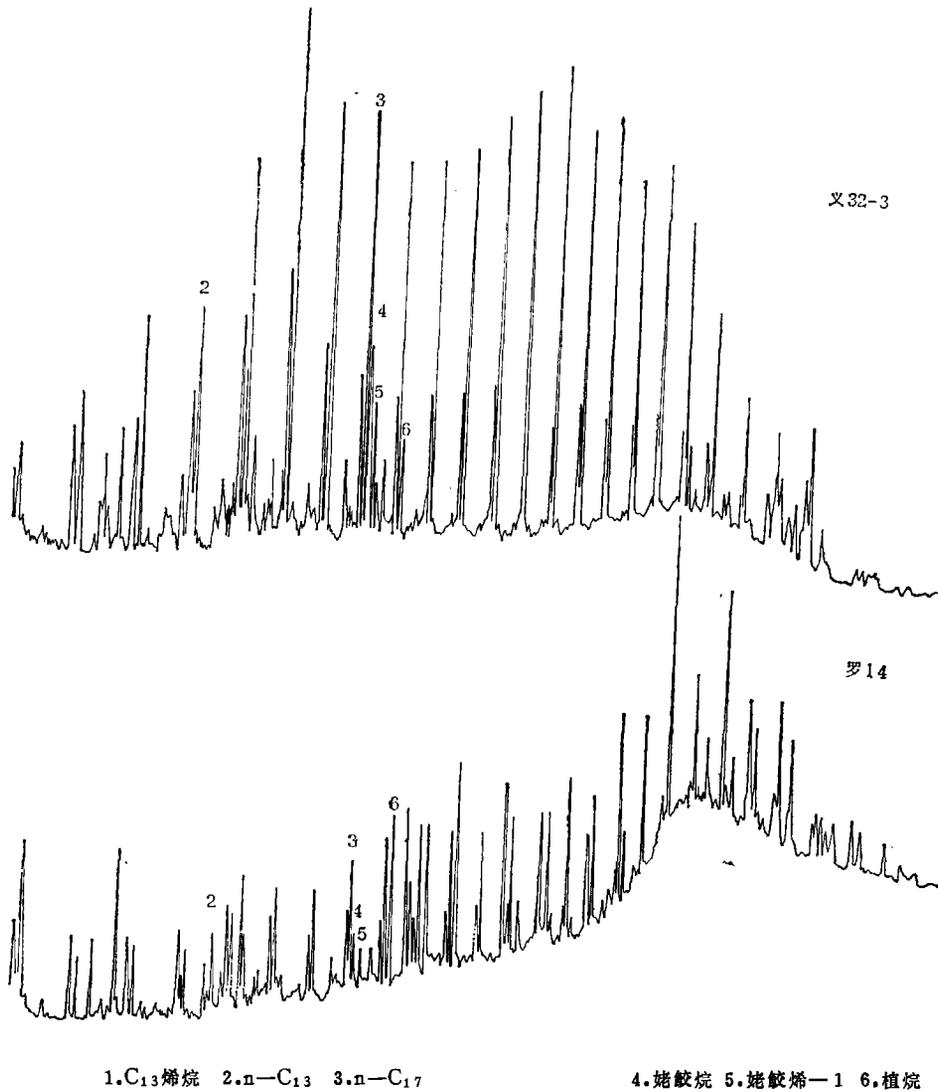


图2 义32-3 罗14裂解色谱图

Fig. 2 Pyro-chromatogram of yi 32-3, Lo-14.

表2 裂解色谱、裂解色谱-质谱分析结果

Table 2 Analytical results of the samples by PY-GC and PY-GC-MS.

样品	层位	埋深(米)	姥姘烯-1 Pr/Ph	C ₃₁ 藿烷		C ₃₀ 藿烷	C ₂₇ 藿烷	C ₂₇ 藿烯17(21) C ₂₇ 藿烷17α(H)
				17α(H)21β(H)22S	17α(H)21β(H)22R+S	17β(H)21α(H)	17β(H)	
垦37-2	Es ¹	1845—1853	1.1	0.9	45	3.5	2.6	4.6
义21	Es ¹	2757.6	1.4	0.9	36	1.3	0.43	2.2
义32-3	Es ³	2899.2	0.3	0.3	56	1.2	0.4	2.4
罗14	Es ⁴	2978.1	0.21	0.21	62		0.18	1.1

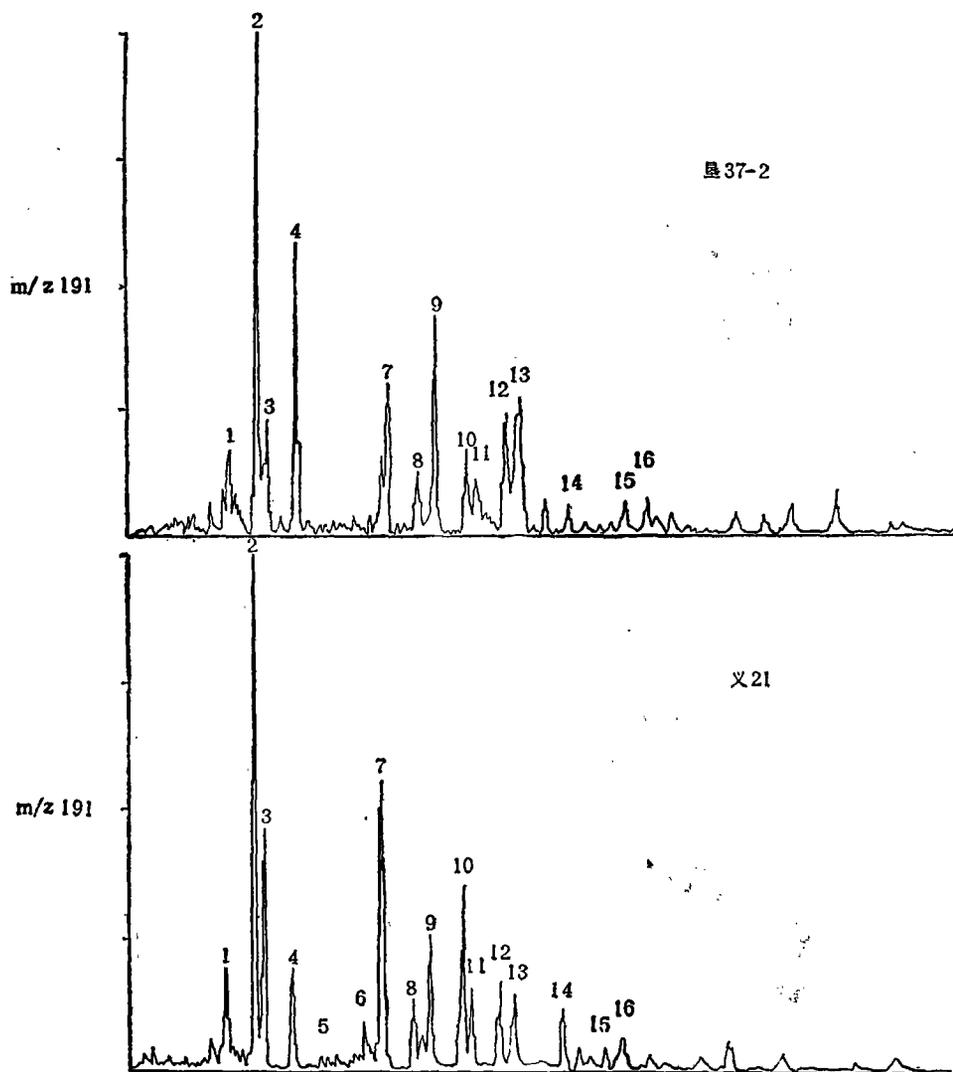
2. 裂解色谱-质谱 S·E·J·加勒格斯早在1975年就用裂解色谱-质谱分析了格林河页岩中甾烷、萜烷^[6], 使用m/z191、217特征碎片离子检测干酪根裂解产物中甾、萜化合物。由于居里点热裂解使用样品量很少, 裂解产物量极少, 要获得对每个裂解色谱峰的良好鉴定较为困难, 尤其是对于微量的甾体化合物和萜类化合物更困难。R·P·菲耳普采用多离子检测方法代替一般连续质量扫描, 提高了检测居里点裂解干酪根产物中甾、萜的灵敏度²⁾。本研究则采用这种分析技术对沾化凹陷四个岩样中正烷烃、烯烃、甾、萜进行测定, 使用的特征离子质量见表1。

分析结果未发现甾类, 各样品裂解产物均有五环三萜类。垦37-2、义21、义32-3和罗14的裂解色谱-质谱分析, 表明它们的干酪根经过裂解后, 产生一系列藿烷, 还有大量藿烯(22、29、30三降藿烯17(21)(图3、4)。比较几个样品, 发现C₂₇藿烯、C₂₇17β(H)藿烷随样品埋深增加而减少, C₂₇17α(H)、C₂₇18α(H)藿烷随样品埋深增加而增加。R·P·菲耳普用裂解色谱-质谱分析了镜质体反射率分别为0.7、0.8、1.0的三个干酪根样品, 发现随样品镜质体反射率增加, C₂₇藿烯/C₂₇17α(H)藿烷比值逐渐减小, 提出这个比值可以指示样品成熟度¹⁾。我们则采用了藿烯C₂₇17β(H)/C₂₇17α(H)、C₂₇藿烯/C₂₇17α(H)藿烷、藿烷C₃₀17β(H)21α(H)/C₃₀17α(H)21β(H)和C₃₁17α(H)21β(H)22S/C₃₁17α(H)21β(H)22(R+S)%作成成熟度指标, 比较四个样品, 从表2看出, 随岩石埋深和成熟度增加, C₃₁17α(H)21β(H)22S/17α(H)21β(H)22(R+S)%从45%增加到62%, C₃₀17β(H)21α(H)/17α(H)β(H)从3.5降到1.2, C₂₇17β(H)/17α(H)从2.9降到0.18, C₂₇藿烯/C₂₇17α(H)藿烷从4.6降到1.1, 因此我们认为可以用上述指标的变化趋势描述样品成熟程度。

此外, 过去常用Ts/Tm [C₂₇18α(H)/17α(H)]作有机质成熟度指示, 认为成熟度愈高, Ts/Tm比值愈高, 但从图3、4看到, 干酪根裂解可以产生大量的Ts和

1) R.P. Philp and T.D. Gilbert "Characterization of petroleum source rocks and shales by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry-multiple ion detection". Presented at 11th International Meeting on Organic Geochemistry held in the Hayae, Netherland, September 12-16, 1983,

T_m , 而且成熟度较高的罗14产生的 T_m 远远多于 T_s , 而成熟度较低的Ken32-3的 T_s 与 T_m 相差不多, 这与过去的认识有不同, 因此使用 T_s/T_m 作成熟度指标, 有待进一步研究。



1. C_{27} , 18 α (H) 藿烷 2. 22, 29, 30-三降藿烯17(21) 3. C_{27} , 17 α (H) 藿烷 4. C_{27} , 17 β (H) 藿烷
 5. C_{28} , 17 α (H) 21 β (H) 藿烷 6. 未知 7. C_{29} , 17 α (H) 21 β (H) 藿烷 8. 未知 9. C_{29} , 17 β (H) 21 α (H) 藿烷
 10. 五环三萜烯 11. C_{30} 17 α (H) 21 β (H) 藿烷 12. 未知 13. C_{30} , 17 β (H) 21 α (H) 藿烷
 14. 未知 15. C_{31} 17 α (H) 21 β (H) 藿烷 16. C_{31} 17 β (H) 21 α (H) 藿烷

图3 层37-2, 义21的 m/z 191质量色谱

Fig.3 m/z 191 Mass chromatogram of Ken 37-2, Yi-21,

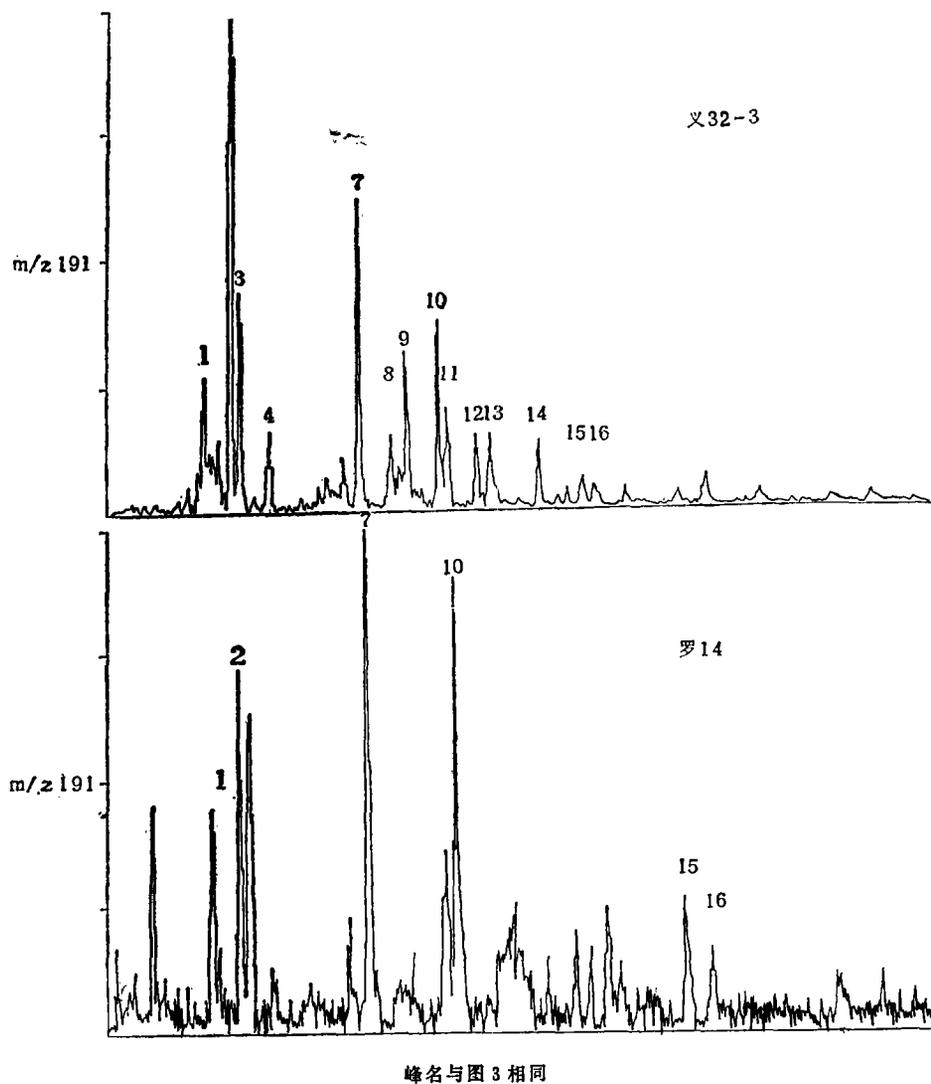


图 4 义32-3, 罗14m/z 191质量色谱图

Fig.4 m/z 191 Mass chromatogram of yi 32-3, Lo-14.

结 论

过去对沾化凹陷下第三系沉积岩可溶有机质生物标志物的研究, 建立起一个地球化学剖面, 在此剖面中, 随着样品埋藏深度增加, 甾、萜异构化作用增加, 有机地化指标还表明罗14代表的沙四段是强还原环境下的沉积^[4]。现在对此剖面沉积岩进行裂解色谱和裂解色谱-质谱分析后, 观察到随样品成熟度增高, 不溶有机质的姥鲛烯-1/n-C₁₇、藿烷C₃₀17β(H)21α(H)/17α(H)21β(H)、C₂₇17β(H)/17α(H)、C₂₇藿烯/C₂₇17α(H)藿烷逐渐减小, 藿烷C₃₁17α(H)21β(H)22S/17α(H)21

$\beta(H)22(R+S)\%$ 逐渐增高, 这些参数可以用作沉积有机质的成熟度指标。正烷烃分布、Pr/Ph、烷烃和烯烃双峰的分布等, 说明罗14与垦37-2、义32-3的沉积环境不同, 是强还原环境的沉积, 这与过去研究的结果相符。这些表明裂解色谱、裂解色谱-质谱在评价生油岩成熟度、研究生油母质类型和沉积环境方面, 是一种有效的手段, 而且由于用样少, 省却可溶有机质的柱层析分离, 以及不受运移至岩石中的石油污染(因为分析前, 可溶有机质被除去)等优点, 此方法值得推广使用。

(收稿日期1984年9月26日)

参 考 文 献

- [1] 史继扬等, 1982, 胜利油田原油和生油岩中的生物标志化合物及其应用, 地球化学 1 期 4—20.
- [2] S.R.Larter, et al., 1979, Occurrence and Significance of Prist-1-ene in Kerogen Pyrolysates, Nature, 279, 405-408.
- [3] A.L.Chaffee, et al., 1983, Pyrolysis-Gas Chromatography of Australian Coals. I, Victorian Brown Coal Lithotypes, Fuel, 62, 311-316.
- [4] S.R.Larter, et al., 1978, Pyrolysis-GC-MS of Kerogen, J. Chromatog., 167, 421-431.
- [5] D.Van De Meet, et al., 1980, Pyrolysis-High Resolution Gas Chromatography and Pyrolysis Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Kerogen and Kerogen Precursors, Geochim Cosmochim Acta 44, 999-1013.
- [6] E.J.Gallegos, 1975, PGC-MS Analysis of Kerogen in Green River Shale, Anal. Chem 47, 1524.

PY-GC, PY-GC-MS ANALYSES OF SOURCE ROCKS FROM ZHANHUA DEPRESSION AND THEIR GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE

Shi Jiyang

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

R.P.Philp

(CSIRO Division of Fossil Fuels, Australia)

Abstract

The source rocks from the first, third and fourth sections of Shahejie formation of Zhanhua depression have been analyzed by PY-GC and PY-GC-MS in this study and a detective method of multiple ions is employed to determine the triterpanes and triterpenes in the source rocks.

The pyro-chromatograms of the source rocks of Zhanhua depression show that the distribution of n-alkane/n-alkene doublets is broad and that the first section and third section of the Shahejie formation have a n-alkane/n-alkene doublet distribution with odd over even preference and higher Pr/Ph ratio. On the contrary, the pyro-chromatogram of the fourth section has n-alkane/n-alkene doublet distribution with an even over odd preference and lower Pr/Ph ratio. Thus, the fourth section of Shahejie formation is suggested as a saline lake sedimentation with reducing environment and that these indexes, such as n-alkane/n-alkene doublets distribution and Pr/Ph ratio, etc., can be used as the criteria of a sedimentary environment.

The PY-GC, PY-GC-MS chromatograms of the source rocks of Zhanhua depression show that the insoluble organic matters, such as prist-1-ene/n-C₁₇, C₃₀ Hopane, $17\beta(H)21\alpha(H)/17\alpha(H)21\beta(H)$, C₂₇Hopane $17\beta(H)/17\alpha(H)$ C₂₇Hopene/C₂₇17 $\alpha(H)$ Hopane, etc. decrease with increasing maturity of the samples, and that C₃₁Hopane, $17\alpha(H)21\beta(H)22S/17\alpha(H)21\beta(H)22(R+S)\%$ increase with increasing maturity of the samples. As a result, they demonstrate that these parameters can be employed to measure the maturity of organic matters in sediment.

However, the result of the present study has shown that PY-GC and PY-GC-MS are useful means to evaluate the deposition environment of source rocks and its maturity.