

# 美国南佛罗里达盆地 Sunniland 原油和油源岩中芳烃的地球化学

应光国 范璞

(中国科学院兰州地质研究所)

**提要** 本文用 GC-MS 技术分析了美国南佛罗里达盆地 Sunniland 原油和油源岩抽提物中的芳烃, 以便探讨碳酸盐岩环境中芳烃的分布特征, 并用来重建古环境. Sunniland 原油和油源岩中含较丰富的萘、菲、二苯并噻吩和三芳甾烷等化合物, 甲基二苯并噻吩异构体呈 V 型分布. 芴、氧芴和硫芴三系列化合物的相对含量以及其他地球化学特征如:  $Pr/Ph < 1$ 、正烷烃在  $C_{22}-C_{30}$  范围内呈偶碳优势、无或很少有一环倍半萜、含丰富的含硫芳烃等, 指示 Sunniland 原油和油源岩形成于海相强还原高盐环境. Sunniland 原油和油源岩中检出的一些化合物如: D 环芳构化 8, 14-断藿烷、长链烷基苯、长链烷基苯并噻吩以及很高的延伸藿烷 ( $C_{31}-C_{33}$ ) 和  $C_{24}$ 、 $C_{26}$  四环藿烷表明 Sunniland 有机质有细菌输入. 成熟度参数指示 Sunniland 原油和油源岩属未成熟至低成熟.

**关键词** 芳烃 二苯并噻吩 碳酸盐岩 古环境

**第一作者简介** 应光国 男 25岁 研究实习员 有机地球化学

美国南佛罗里达盆地是一个很好的研究存在于碳酸盐岩—蒸发盐岩序列中石油的形成和演化, 以及油源岩生油潜力的沉积盆地. 盆地的主要特点是: (1) 具有连续的厚层碳酸盐岩—蒸发盐岩序列 (大于 4570m); (2) 以没有为任何主要构造作用复杂化的简单埋藏历史为特征; (3) 由单一地层单元产生工业油流 (Palacas 等, 1984).

本文对南佛罗里达盆地 Sunniland 原油和油源岩抽提物中的芳烃进行了详细研究, 以探讨碳酸盐岩中芳烃的分布特征及其地球化学信息.

## 样品与实验

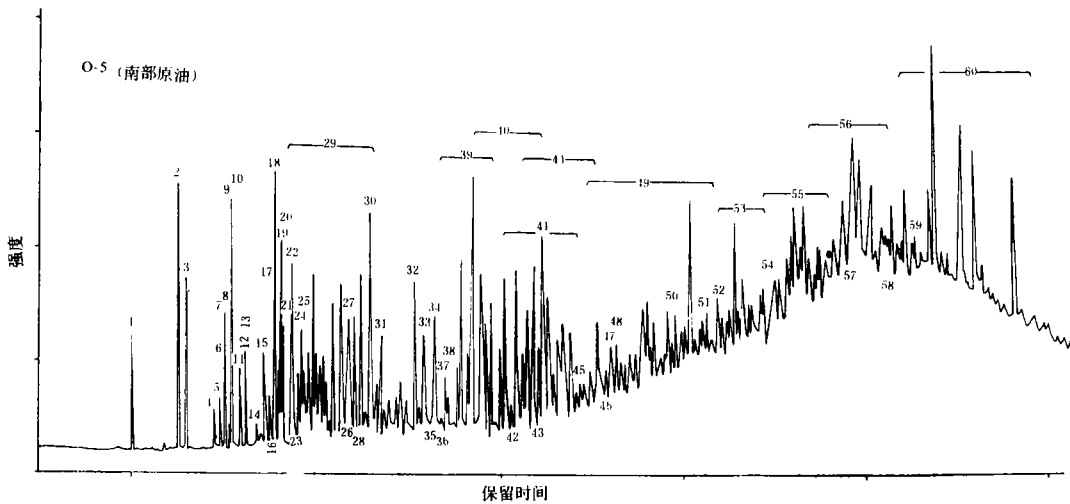
Sunniland 灰岩层位于盆地的下白垩统, 主要由间层多孔至不渗透的灰岩与白云岩组成, 有机质含量由贫到富, 几乎没有页岩. 它的上下为硬石膏层所封闭. 我们在南佛罗里达盆地采了 15 个 Sunniland 岩心样 (R-4—R-19) 和 3 个原油样 (O-5, O-6 和 O-7). 为了对比, 还采集了 8 个美国其它油田的油样 (O-1, O-2, O-3, O-4, O-8, O-9, O-10 和 O-11).

样品的分析分离按常规流程进行. 岩样用氯仿抽提, 然后将岩石抽提物和原油进行柱色谱分离. 将分离所得的芳烃馏分用配有 HP5890A 气相色谱仪的 HP5988A 四极杆质谱仪分析. 实检条件: 柱型 SE-54 (50m×0.32mm), 载气 He (40ml/min), 程序升温: 80—200℃ 为 6℃/min, 200—300℃ 为 3℃/min, 离子源为 EI, 电离电压 70eV.

## 结果与讨论

### 1. 芳烃分布

Sunnliand 原油和岩石抽提物中芳烃馏分的色谱-质谱分析揭示芳烃馏分很复杂, 发现了分子量范围很宽的芳烃化合物, 从低分子量的萘到高分子量的 和三芳甾烷 (图 1)。Sunnliand 原油和岩石抽提物的芳烃馏分中含较丰富的萘、菲、二苯并噻吩和苯并萘并噻吩, 含相对较低的联苯、茚、氧茚、芘和蒽等化合物。



芳烃的总离子色谱图 1.萘 2.2-甲基萘 3.1-甲基萘 4.联苯 5.2-乙基萘 6.1-乙基萘 7.2-用基联苯 8.2, 6+2, 7-二甲基萘 9.1, 3+1, 7-二甲基萘 10.1, 6-二甲基萘 11.2, 3+1, 4-二甲基萘 12.1, 5-二甲基萘 13.1, 2-二甲基萘 14.3-甲基联苯 15.4-甲基联苯 16.氧茚 17.1, 3, 7-三甲基萘 18.1, 3, 6-三甲基萘 19.1, 3, 5+1, 4, 6-三甲基萘 20.2, 3, 6-三甲基萘 21.1, 2, 7-三甲基萘 22.1, 6, 7+1, 2, 6-三甲基萘 23.茚 24.1, 2, 4-三甲基萘 25.1, 2, 5-三甲基萘 26.2-甲基茚 27.1-甲基茚 28.4-甲基茚 29.C<sub>4</sub>-萘 30.硫茚 31.菲 32.4-甲基硫茚 33.2+3-甲基硫茚 34.1-甲基硫茚 35.3-甲基菲 36.2-乙基菲 37.9-甲基菲 38.1-甲基菲 39.二甲基硫茚 40.二甲基菲 41.三甲基硫茚 42.萤蒽 43.芘 44.三甲基菲 45.苯并茚 46.苯并茚 47.4+2-甲基芘 48.1-甲基芘 49.四甲基菲 50.苯并萘并噻吩 51.苯并[a]蒽 52.蒽 53.甲基苯并萘并噻吩 54.甲基蒽 55.二甲基苯并萘并噻吩 56.三甲基苯并萘并噻吩 57.苯并芘 58.芘 59.甲基芘 60.三芳甾烷

图 1 芳烃的总离子色谱图

Fig. 1 TIC of aromatic hydrocarbons

根据 Sunnliand 原油的总体化学成分, Sunnliand 原油分为南部原油和北部原油。两类原油的芳烃分布也存在一定差别。北部原油中菲、联苯、茚、氧茚和高稠合多环芳烃比南部原油含量高, 但南部原油中二苯并噻吩系列化合物含量却比北部原油高。反映了北部原油与南部原油的形成环境基本相同, 但仍存在着微小的差异。因此芳烃的分布特征可用来反映不同的有机相。

Sunliand 油源岩的色谱图与原油的色谱图不一样。当然，单一油源岩色谱图很少与原油一模一样，这是因为原油代表来自碳酸盐岩序列内各种有机相贡献的总和。

不同钻孔、不同深度的 Sunliand 灰岩有着不同的芳烃分布。图 2 为四种不同的芳烃总离子图，它们在芳烃化合物相对含量上存在着明显的差别。这反映了 Sunliand 碳酸盐岩环境的有机相在水平和垂直方向上的变化，因此笔者认为 Sunliand 原油为各个油源岩单元的混合结果。

来自 Sunliand 碳酸盐岩的原油和来自页岩的低成熟原油以及它们的岩石抽提物中检出了三类有机硫化物：苯并噻吩类、二苯并噻吩类和苯并萘并噻吩类（图 3）。这三个系列化合物主要由苯并噻吩、二苯并噻吩和苯并萘并噻吩以及它们的甲基、二甲基和三甲基衍生物组成。GC-MS 分析表明存在  $C_{4+}$ -衍生物，但含量比低分子量同系物低。

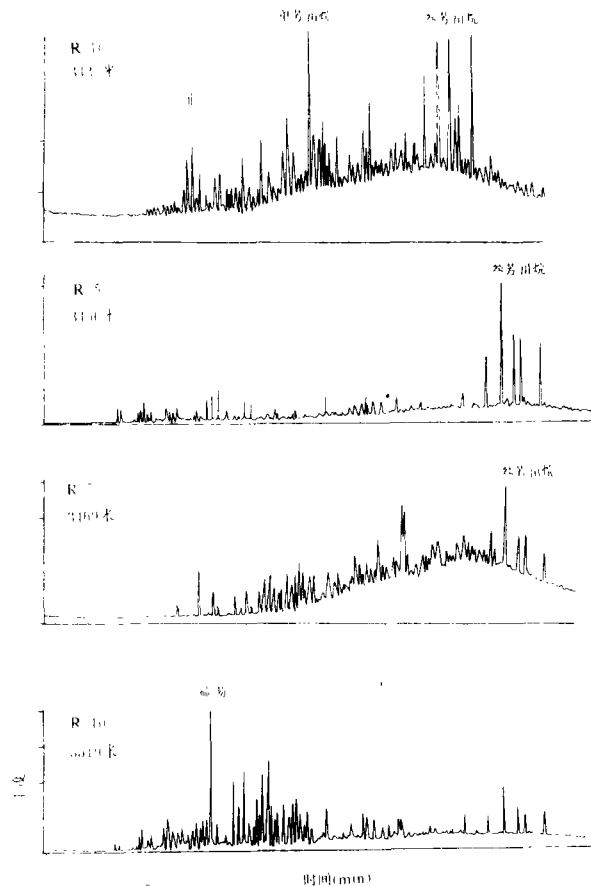


图 2 不同深度 Sunliand 油源岩中的芳烃分布

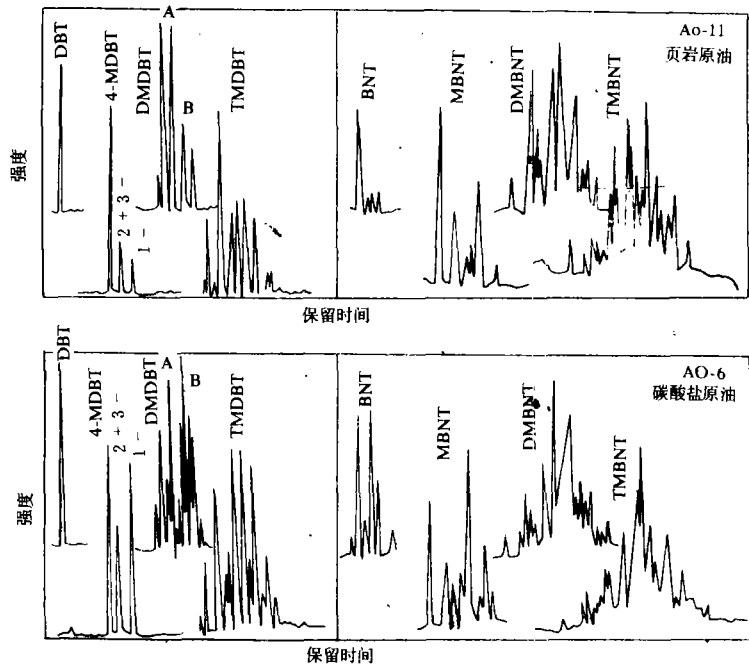
Fig. 2 Distribution of aromatic hydrocarbons in Sunniland source rocks at different depths

有机硫化物是 Sunliand 原油和油源岩抽提物中很有特征的一类化合物。早在 1976 年，Deroo 就曾用有机硫化物来表征西加拿大阿尔伯达盆地原油的特点（Tissot 和 Welte, 1978）。Hughes (1984) 曾分析了采自世界各地源自碳酸盐岩和硅质碎屑岩的原油中有机

硫化物的特征. 下面我们用噻吩类化合物表征 Sunniland 原油和油源岩.

Sunniland 原油和油源岩中四个甲基二苯并噻吩异构体呈“V”型分布 (4-甲基 > 2+3-甲基 < 1-甲基). 在 C<sub>2</sub>-二苯并噻吩异构体中 A 组峰与 B 组峰含量差不多. 这是碳酸盐岩原油的特征之一. 而源自页岩的原油中甲基二苯并噻吩异构体呈阶梯形 (4-甲基 > 2+3-甲基 > 1-甲基), C<sub>2</sub> 二苯并噻吩异构体中 A 组峰比 B 组峰高. 另外, 源自碳酸盐岩与页岩的原油在苯并萘并噻吩类化合物分布上也有明显差别 (图 3).

芴、氧芴和硫芴三系列化合物的相对含量可用来反映原油和油源岩的沉积环境. 氧化—弱氧化条件下的样品中氧芴占优势, 强还原条件下则以硫芴为主 (>70%), 正常还原条件下则以芴和硫芴 (二苯并噻吩) 为主. 由表 1 可知 Sunniland 原油和油源岩的硫芴在芴、氧芴和硫芴三系列中占绝对优势 (>70%), 说明 Sunniland 原油和油源岩形成于强还原环境. Sunniland 灰岩的地层水含盐特高, 一般有总溶解盐约 23, 000ppm, 甚至高达 260, 000ppm (Babcock, 1962). 这种高盐度的卤水至少部分归因于沉积环境的原始含盐或蒸发条件



DBT、MDBT、DMDBT 和 TMDBT: 分别代表二苯并噻吩及其甲基、二甲基和三甲基衍生物, BNT、MBNT、DMBNT 和 TMBNT: 分别代表萘并噻吩及其甲基、二甲基和三甲基衍生物

图 3 碳酸盐岩原油与页岩原油中检出的二苯并噻吩类和萘并噻吩类化合物的对比

Fig. 3 Comparison of dibenzothiophenes and naphthobenzothiophenes in crude oils derived from carbonate versus shale sources

Sunniland 原油和油源岩中 Pr / Ph 比值介于 0.4 至 0.9 之间, 正构烷烃在 C<sub>22</sub>—C<sub>30</sub> 范围内呈偶碳优势, 主峰碳为 C<sub>14</sub> 或 C<sub>15</sub>, 无或很少有二环倍半萜和具海松烷、松香烷骨架的三环二萜, 以及芳烃馏分中不存在萜烯等陆源标志物, 含很丰富的有机硫化物. 这些特征表明 Sunniland 原油和油源岩形成于海相强还原高盐环境.

表 1 Sunnliand 原油和油源岩中芴、氧芴和硫芴的相对含量

Table 1 Relative abundances of fluorenes, dibenzofurans and dibenzothiophenes in Sunnliand oils and source rocks

类型	原 油			碳 酸 岩						
样品	0-5	0-6	0-7	6R15	6R16	6R17	8R5	8R7	8R11	R14
芴	7.3	6.4	15.3	7.5	3.8	10.0	17.0	7.0	35.8	2.3
硫 芴	86.6	87.9	74.1	84.5	90.5	83.9	43.2	93.0	64.2	95.8
氧 芴	6.1	5.7	10.6	8.0	5.7	6.1	39.8	0.0	0.0	1.9
类型	碳 酸 岩									
样品	9R12	9R9	R8	5R19	5R10	5R4	4R18	4R6	4R13	
芴	2.2	9.0	3.0	3.0	2.2	1.2	8.3	3.3	3.1	
硫 芴	97.8	77.1	92.0	92.9	94.7	96.4	86.6	93.4	89.2	
氧 芴	0.0	13.9	5.0	4.1	3.1	2.4	5.1	3.3	7.7	

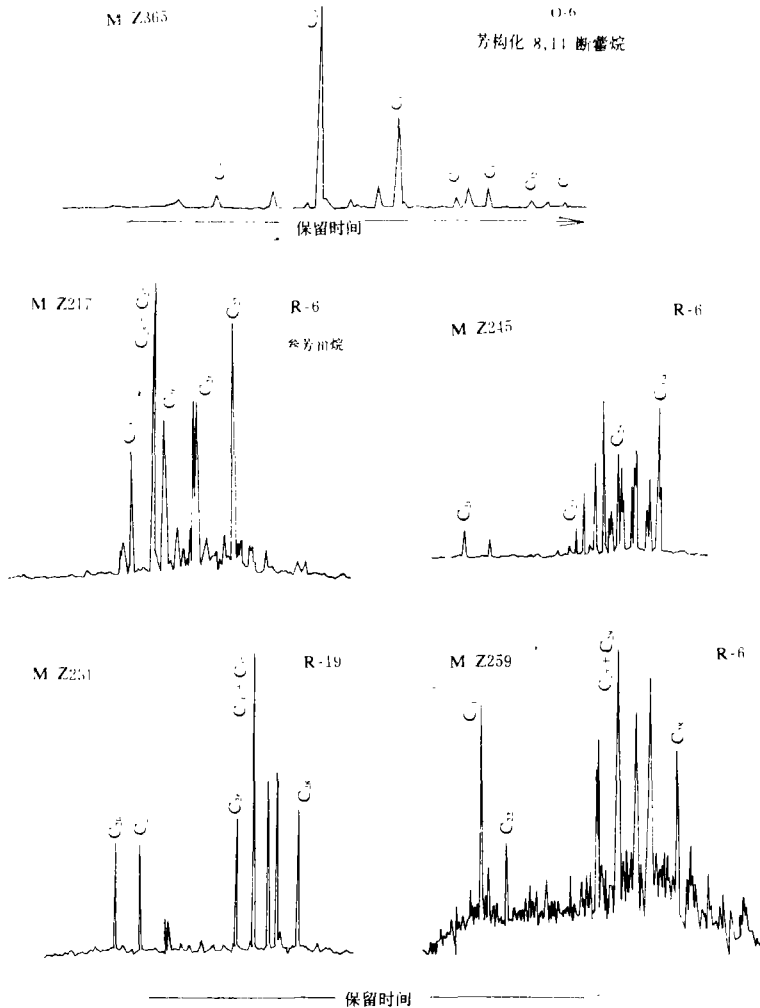


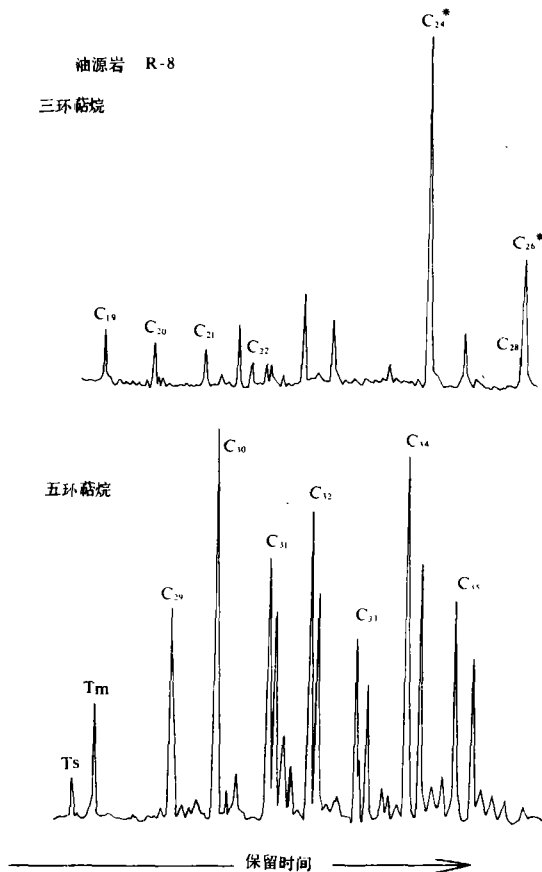
图 4 D 环芳构化 8, 14-断藿烷和三芳甾烷的质量色谱图

Fig.4 Mass chromatograms of D-ring aromatized 8, 14-secohopanes and triaromatic steroids

Sunniland 原油和油源岩抽提物中检出了  $C_{27}$ — $C_{32}$  的 D 环芳构化 8, 14-断藿烷以及丰度很高的四个参芳甾烷系列 ( $m/z$  217、231、245 和 259) (图 4)。Hussler 等 (1984) 首先在碳酸盐岩样品中检出了 D 环芳构化 8, 14-断藿烷和苯并藿烷, 并且认为它们是由  $C_{35}$  细菌五环萜醇在表面沉积以下形成的, 只局限于特定的环境中。

Sunniland 原油和油源岩中检处长链烷基苯 ( $m/z$  91、105 和 133) 和长链烷基苯并噻吩 ( $m/z$  161) (Fan Pu 等, 1989)。长链烷基苯 ( $m/z$  91) (Connan 等, 1986), 和 2, 3, 6-三甲基长链烷基苯 ( $m/z$  133) (Summons 和 Powell, 1986; 1987) 曾在碳酸盐岩—蒸发盐岩和生物礁中检出, 并认为它们与细菌输入有关。

Sunniland 原油和油源岩的生物标记化合物也反映了 Sunniland 有机相有细菌活动。某些 Sunniland 灰岩抽提物中有着丰富的延伸藿烷 ( $C_{31}$ — $C_{35}$ ), 它们的先体是细菌藿四醇 (Ourisson 等, 1979); 而甾烷含量低。另外, 有些 Sunniland 灰岩的三环萜烷质量色谱图 ( $m/z$  191) 中  $C_{24}$  四环萜烷是主峰化合物 (图 5)。干酪根分析表明 Sunniland 碳酸盐岩的有机质除含有藻类和浮游植物外, 还有微生物残余物。以上各种地球化学特征表明 Sunniland 原油和油源岩有机质有细菌输入。



星号表示四环萜烷化合物

图 5 Sunniland 油源岩中三环萜和五环萜的 ( $m/z$  191) 质量色谱图

Fig. 5 M/Z 191 mass chromatogram of tricyclic and pentacyclic terpanes in Sunniland source rocks

### 3. Sunniland 原油和油源岩的成熟度

菲和烷基菲在 Sunniland 原油和油源岩中含量很高, 其中甲基菲有四个异构体: 3-、2-、9-和 1-甲基菲, 它们的分布可以用来估价有机质的成熟度 (Radke 等, 1982a, b). 根据 Radke 等 (1982a, b) 以及 Schou 和 Myhr (1988) 的研究, 二苯并噻吩系列化合物的分布方式可用作成熟度参数. 另外, 三芳甾烷侧链的断裂主要取决于温度的影响,  $C_{21}$  三芳甾烷 /  $C_{28}$  三芳甾烷的比值可提供有机质的成熟度信息 (Mackenzie 等, 1981). 表 2 列出了 Sunniland 原油和油源岩的成熟度参数. 从表 2 可知 Sunniland 灰岩的成熟度与 Sunniland 原油很相近, 介于南部原油和北部原油之间, Sunniland 原油和油源岩属于未成熟至低成熟阶段.

表 2 Sunniland 原油和油源岩的成熟度参数

Table 2 Maturity parameters of Sunniland oils and source rocks

样品	深度(m)	甲基菲		甲基二苯并噻吩				三芳甾烷( $C_{21}$ ) / $C_{28}$ (R)
		$MP_{11}$	$MP_{13}$	$MDR_1$	$MDR_{2,3}$	$MDR_{2+3}$	$MDR_4$	
南部原油		0.74	0.77	0.43	0.32	0.52	1.18	0.512
北部原油		0.55	0.71	0.37	0.16	0.32	0.82	0.182
油源岩								
6R15	3473	0.73	0.84	0.39	0.20	0.44	0.14	0.076
6R16	3495	0.61	0.85	0.36	0.17	0.28	0.78	0.068
6R17	3501	0.61	0.76	0.23	0.12	0.25	1.07	0.200
8R5	3512	0.64	0.75	0.57	1.46	1.16	2.15	0.239
8R7	3526	0.57	0.60	1.00	0.45	0.91	0.91	0.565
8R11	3530	0.58	0.90	0.50	0.27	0.62	1.19	0.128
R14	3545	0.71	0.86	0.72	0.53	0.65	0.90	0.123
9R12	3556	0.62	0.80	0.54	0.31	0.43	0.79	0.097
9R9	3557	0.64	0.86	0.38	0.16	0.23	0.61	0.178
R8	3564	0.60	0.79	0.29	0.17	0.26	0.90	0.514
5R19	3574	0.64	0.81	0.51	0.24	0.45	0.88	0.243
5R10	3576	0.84	0.80	0.53	0.28	0.47	0.89	0.508
5R4	3577	0.62	0.57	0.71	0.31	0.67	0.95	0.699
4R18	3611	0.67	0.71	0.58	0.17	0.34	0.59	0.097
4R6	3619	0.60	0.66	0.42	0.18	0.32	0.75	0.125
4R13	3620	0.64	0.76	0.72	0.20	0.31	0.44	0.087
油源岩平均值		0.65	0.77	0.53	0.30	0.48	0.93	0.242

$$MP_{11} = \frac{0.5(2 - MP + 3 - MP)}{0 + 1 - MP + 9 - MP} \quad MDR_1 = \frac{1 - MDBT}{DBT} \quad MDR_{2,3} = \frac{20 \pm 3 - MDBT}{DBT}$$

$$MP_{13} = \frac{2 - MP + 3 - MP}{1 - MP + 9 - MP} \quad MDR_4 = \frac{4 - MDBT}{DBT} \quad MDR_{4,1} = \frac{4 - MDBT}{1 - MDBT}$$

P-菲 MP=甲基菲 DBT=二苯并噻吩 MDBT=甲基二苯并噻吩

Sunniland 灰岩的成熟度参数值并没有随深度的增加而有规律变化, 因此甲基菲等成熟度参数的变化可能反映了相的不同. Radke 等 (1986) 指出 MDR 比值可用来作相指标和成熟度参数. Schou 和 Myhr (1988) 研究了北海五口井沉积物的 MDR 曲线后指出低成熟样品受有机质类型的影响比成熟样品要大. Connan 等 (1986) 在研究碳酸盐—蒸发盐岩沉积物的成熟度时发现了与本文相似的情况, 成熟度参数 ( $MPI_1$ 、 $MDR_{4,1}$  和  $MPI_3$  等) 随岩相而变化. 因此, 笔者认为 Sunniland 灰岩的成熟度参数与相变化有关.

## 结 论

Sunniland 原油和油源岩抽提物中检出萘、菲联苯、芴、氧芴、二苯并噻吩、苯并萘并噻吩、芘、和三芳甾烷等系列化合物, 其中有着较丰富的菲、二苯并噻吩和三芳甾烷等系列. 不同取样位置的碳酸盐岩有着不同的芳烃分布特征, 反映了相的不同, 因而 Sunniland 原油代表碳酸盐岩序列内各种有机相贡献的总和. 甲基菲和甲基二苯并噻吩指数 ( $MPI_1$ 、 $MPI_3$  和  $MDR_3$  等) 指示 Sunniland 原油和油源岩为未成熟至低成熟.

利用有机硫化物, 例如二苯并噻吩系列可区分源自碳酸盐岩的原油和源自页岩的原油. Sunniland 原油和油源岩中四个甲基二苯并噻吩异构体呈“V”型分布. 芴、氧芴和硫芴三系列化合物的相对含量以及  $Pr/Ph < 1$ , 正构烷烃在  $C_{22}-C_{30}$  范围内呈偶碳优势, 无或很少有二环倍半萜, 含丰富的含硫芳烃等特征指示 Sunniland 原油和油源岩形成于海相强还原高盐环境.

Sunniland 原油和油源岩中检出了一些很特征的化合物: D 环芳构化 8, 14-断藿烷、三芳甾烷、长链烷基苯、长链烷基苯并噻吩以及很高的延伸藿烷 ( $C_{31}-C_{35}$ ) 和  $C_{24}$ 、 $C_{26}$  四环萜烷, 这些化合物的存在表明 Sunniland 原油和油源岩有机质有细菌输入.

收稿日期: 1990年9月5日

## 参 考 文 献

- (1) Babcock C., 1962, Florida petroleum exploration and prospects. Florida Geological Survey Special Paper 9, p.79
- (2) Connan J., et al., 1986, Org.Geochem.V.10, p.29-50.
- (3) Fan Pu, et al., 1989, Sci.Sinica (series B) V.32, p.242-256.
- (4) Hughes W. B., 1984, AAPG Stud. Geol.V.18, p.181-196.
- (5) Hussler G., et al., 1984, Org.Geochem.V.6, p.39-49.
- (6) Mackenzie A. S., et al., 1981, Geochim. Cosmochim. Acta 45.1345-1355.
- (7) Ourisson G., et al., 1979, Pure Appl.Chem.V.51, p.709-729.
- (8) Palacas J. G., et al., 1984, AAPG Stud. Geol.V.18, p.71-95.
- (9) Radke M., et al., 1982a, Geochim.Cosmochim. Acta V.46, p.1-10.
- (10) Radke M., et al., 1982b, Geochim.Cosmochim. Acta V.46, p.1831-1848
- (11) Radke M., et al., 1986, Org.Geochem.V.10, p.41-63.
- (12) Schou L. and Myhr M. B., 1988, Org. Geochem.V.13, p.61-66.
- (13) Summous R. E. and Powell T.G., 1986, Nature V.319, p.763-765.
- (14) Summous R. E. and Powell T. G., 1987, Geochim. Cosmochim. Acta V.51, p.557-566.



(15) Tissot B. and Welte D.H., 1978, Petroleum formation and occurrence. Berlin, Springer-Verlag.

## Geochemistry of Aromatic Hydrocarbons in Sunniland Oils and Source Rocks in the South Florida Basin, USA

Ying Guangguo      Fan Pu

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

### Abstract

Aromatic hydrocarbons in Sunniland oils and source rocks from South Florida Basin, USA, is analysed, in order to probe into the distribution characteristics of aromatic hydrocarbons and environmental paleoreconstruction. Sunniland oils and source rocks are richer in naphthalenes, phenanthrenes, dibenzothiophenes and triaromatic steroids; and methyl dibenzothiophene isomers show V pattern. The relative abundances of fluorenes, dibenzofurans and dibenzothiophenes and other geochemical characteristics such as  $Pr/Ph < 1$ , the even preference of n-alkanes in the region  $C_{22} \rightarrow C_{30}$ , low concentrations or absence of bicyclic sesquiterpanes and abundant aromatic-sulfur compounds indicate that Sunniland oils and source rocks were formed under the marine strongly reducing hypersaline environment. Some compounds such as D-ring aromatized 8, 14-secohopanes, long-chain alkylbenzenes and long-chain alkylbenzothiophenes and very abundant extended hopanes ( $C_{31} - C_{35}$ ) and  $C_{24}$ ,  $C_{26}$  tetracyclic terpanes suggest that Sunniland organic matter can be related to the bacterial input. Maturity parameters (MPI1, MPI3, MDR4, 1, etc.) indicate that Sunniland oils and source rocks are immature to marginally mature.