

# 有机硫化物色谱—原子发射光谱分析及在石油地质中的应用初探

陈践发 于心科 沈润梅

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 兰州 730000)

**提 要** 在有机地化研究中,人们越来越认识到含杂元子(S、O、N等)有机化合物的重要性。近年来一些研究者利用色谱—质谱和火焰光度检测等方法对含有机质物进行了分析和研究,但通常由于灵敏度、选择性差和共洗涤性,因此这两种方法不够理想。本文利用近年新开发的色谱—等离子体原子发射光谱技术对我国不同环境的原油中的含硫化合物进行了分析和研究。结果表明该技术对有机含硫化合物的分析与检测,具有高的灵敏度和强的选择性,对原油中的含硫化合物能有效地分离和鉴定。初步研究结果表明,不同沉积环境中形成的原油其含硫化合物的分布特征具有明显的差别,海相碳酸盐岩生成的原油具有丰富的含硫化合物,而内陆淡水湖相和沼泽相源岩生成的原油在仪器的检测范围未发现含硫化合物,这将给油—源对比提供一种新的有效手段。

**关键词** 有机硫化物 分析技术 色谱—原子发射光谱 油—源对比 沉积环境

**第一作者简介** 陈践发 男 34岁 研究员 地球化学 石油天然气地质

## 1 引 言

随着有机地球化学的发展,人们对杂元素(S、O、N等)有机化合物越来越重视,近年来,一些研究者利用色谱—质谱和火焰光度检测器等分析方法对原油及其它有机物中的含硫有机化合物进行了研究<sup>[1-5]</sup>,认为含硫有机化合物的分布与沉积环境和有机质成熟度有关,但通常由于灵敏度、选择性和共洗涤的原因,上述两种方法不够理想,为了更有效地研究杂元素有机化合物的地球化学特征。近年我们引进新开发色谱—等离子体原子发射光谱技术,并初步探索了它在石油地质学中的应用。

## 2 样品与实验分析

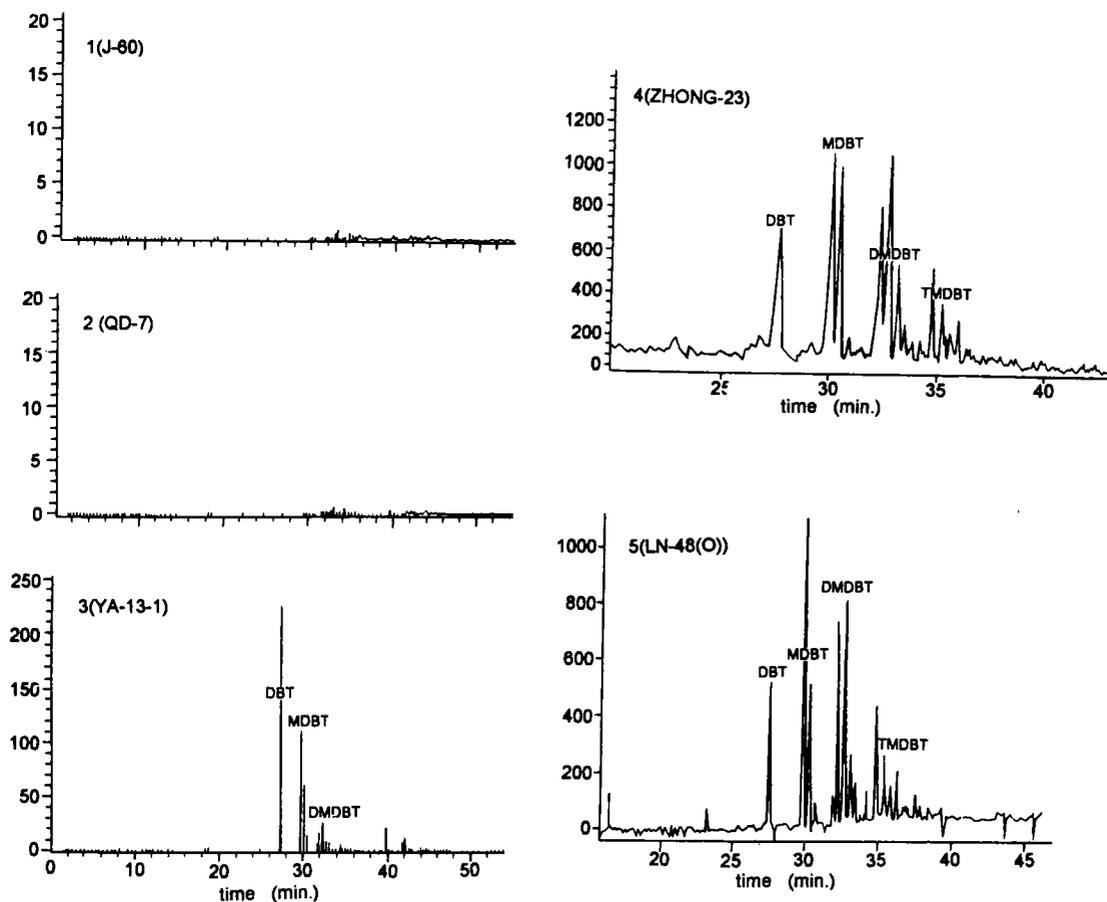
### 样品来源

笔者采集了海相碳酸盐岩原油,四川盆地中坝地区三叠系雷口坡组原油和塔里木盆地奥陶系原油;海相泥质岩原油、崖13-1气田凝析油样;陆相淡水湖泊原油、松辽盆地白垩系原油和陆相淡水沼泽原油、吐哈盆地侏罗系原油。这些原油是我国不同沉积环境中具有代表性的原油。

### 实验分析

色谱—微波诱导等离子体原子发射光谱联用仪(CG—AED)是美国惠普公司于1988年新研

制的分析测试仪。GC-AED 是将色谱的高效分离功能与原子发射光谱技术高选择性、高灵敏特性结合起来。其基本原理是利用微波能在惰性气体(氦气或氩气)内感生的电子反应来产生等离子体,等离子体具有很高的温度(5000—6000°K),因此能够激发所有的元素。样品经色谱分离后,进入等离子体中被裂解成原子碎片并被激发,当它们从激发态回到基态时,就产生元



DBT. 二苯并噻吩 MDBT. 甲基二苯并噻吩 DMBT. 二甲基二苯并噻吩 TMBT. 三甲基二苯并噻吩

1. 淡水湖沉积松辽盆地白垩系原油
2. 淡水湖沉积吐哈盆地侏罗系原油
3. 海相泥质源岩莺-琼盆地第三系原油
4. 海相碳酸盐岩四川盆地中坝地区三叠系雷口坡组原油
5. 海相碳酸盐岩塔里木盆地奥陶系原油

图1 我国不同沉积环境中原油中含硫化物的分布特征图

Fig. 1 Distribution of organic sulphur compounds in crude oil sampled from different depositional environments in China

素的特征谱线,从而达到分析测定经色谱分离后某化合物所含的元素。分析中色谱柱系 HP-I 石英毛细管柱,其长度为 25m,内径为 0.32mm,涂层厚度为 0.17 $\mu$ m;炉温采用二级程升,即从 25°C 开始以 6°C/分的速率升至 150°C,停留 1 分钟,再以 4°C/分的速度升至 280°C,平衡 2 分钟;载气为 He,柱头压 130KPa; AED(原子发射光谱)的能量系微波诱导的 He 等离子体提供,测 C247.8(二级谱)和 H486.1 谱时用 O<sub>2</sub> 作反应气,测 S180.7 谱时用 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 做反应气;

进样后的前 1.5 分钟开启空气吹样阀,以保护等离子腔。分析结果的碳谱、氢谱与用氢火焰检测器的气相色谱近乎一样。而对其它元素(S、N、O 等)则是在含有这些元素化合物出现时才有记录显示。含硫化合物的定性鉴定是根据色谱保留时间、GC/MS 分析和与文献<sup>[1]</sup>比较完成的。

### 3 分析结果与讨论

上述不同沉积环境形成的源岩生成的原油色谱—原子发射光谱含硫有机化合物的分析结果如图 1。从图中可以清楚看出不同沉积环境的源岩,即海相碳酸盐岩,海相泥质源岩、陆相淡水湖—沼环境源岩生成的原油,有机含硫化合物的分布特征具有非常明显的差别。由海相碳酸盐岩生成的原油(四川盆地中坝地区中—23 井三叠系雷口坡组的原油和塔里木盆地轮南—48 井奥陶系的原油)含有较丰富的含硫有机化合物,其含硫有机化合物主要是二苯并噻吩(DBT)系列化合物,其分布特征是甲基二苯并噻吩(MDBT)相对丰度最高,二甲基二苯并噻吩(DMDBT)次之,第三为二苯并噻吩(DBT)。海相泥质源岩生成的原油莺—琼盆地崖 13—1 气田的凝析油则是二苯并噻吩相对度最高,甲基二苯并噻吩次之,其次为二甲基二苯并噻吩,即三者的含量是依次明显降低,且原油中总的有机硫化物含量也相对较低,而内陆相淡水湖泊沉积的松辽盆地白垩系原油和淡水湖沼沉积的吐哈盆地侏罗系原油在该仪器的检测灵敏度范围内不能检测到含硫有机物的存在。

不同沉积环境生成的原油含硫有机化合物分布特征的这种明显的差别将给油—源对比提供一种新的有效手段。尤其是对多种沉积环境、多油源的盆地更为有用。原油中含硫有机化合物分布特征的差异主要是由于源岩中生油母质在沉积埋藏过程的差异所致。在烃源岩沉积时,沉积环境的水介质和沉积环境中发育着各种厌氧微生物。其中硫酸盐还原菌将硫酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ )还原成元素硫或硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ ),而元素硫与硫离子( $\text{S}^{2-}$ )具有较强的化学活性,容易与沉积物中含双键、羟基或羧基的有机化合物发生加成反应,从而结合进入有机化合物分子中,形成多种含硫有机物。

在陆相淡水(淡水沼泽和淡水湖泊)沉积环境中,硫酸根离子( $\text{SO}_4^{2-}$ )浓度较低,通常硫酸盐还原菌不发育,因此,源岩中有机硫含量相对也较低,其生成的烃类含硫有机物的丰度也较低,而海相沉积环境,水介质中的硫酸根离子含量相对较高,在其还原底水层或表层沉积物氧化还原界面之下的沉积物中硫酸盐还原菌也较发育,因此,源岩中含硫有机物也相对较丰富,其生成的烃类也具有丰富的含硫有机化合物。

在海相沉积环境中,碳酸盐沉积和泥质岩沉积由于沉积物成分上的差异,也会导致原岩中有机硫化物形成和演化上的差别,通常情况下,碳酸盐岩生成的原油中含硫有机化合物丰度往往高于泥质生成的原油。这主要是因为碳酸盐岩沉积环境中,水介质缺乏粘土矿物水解时生成的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等金属阳离子,沉积物和水介质中的元素硫和  $\text{S}^{2-}$  离子只能与有机质结合形成含硫有机质。而泥质岩形成时由于沉积物和水介质中含有丰富的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等阳离子,因此,还原硫就可与之结合形成黄铁矿等无机含硫化合物。

不同沉积环境生成的原油含硫有机化合物分布特征的这种明显差别,将给油—源对比提供一种新的有效手段。尤其是对多种沉积环境,多油源的盆地中油—源对比更为有用。

## 4 主要认识、结论

1) 利用 GC-AED 新技术对不同沉积环境原油中含硫有机化合物的初步研究表明,GC-AED 技术能有效的分离和鉴定原油中含硫有机化合物,具有灵敏度高、选择性强的特点。

2) 不同沉积环境中原油中含硫有机化合物的分布特征有明显的差别,海相碳酸盐岩生成的原油含有丰富的有机硫化物,而陆相淡水环境生成的原油几乎不含有有机硫化物。

3) 利用 GC-AED 技术分析原油中的含硫有机化合物进行油-源对比将是一种非常有效的新手段。

收稿日期:1995年6月13日

### 参 考 文 献

[1] Hughes, W. B. 1984, AAPG, Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources, Stud. Geol. No. 18 (Ed. Palaces J. G.) AAPG(USA) p. 176-181.

[2] Schou, L. and M. B. Myhr, 1988, Advance in Organic Geochemistry 1987, Sulphur aromatic compounds as maturity parameters, Organic Geochem. Vol. 13, No. 1-3, p. 61-66.

[3] Radke, M. Welte, D. H. and Willsch, H., 1982, Geochemical study on a well in the Western Canada Basin; relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 46, p. 1-10.

[4] Damste, J. S. S. et al., 1987, The occurrence and identification of series of organic sulfur compounds in oils and sediments extracts. I. A. study of Rozel Point Oil (USA), Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 51, p. 2369-2391.

[5] Damste, J. S. S. et al., 1989, The occurrence and identification of series of organic sulfur compounds in oils and sediment extracts: I. Their presence in sample from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironments and maturity indicators, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 53, p. 1323-1341.

# GC-AED Measurement for Organic Sulphur Compounds and Its Tentative Applications in petroleum Geology

*Chen Jianfa Yu Xinke and Shen Runmei*

(State Key Laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

### Abstract

Heterocyclic compounds (e. g. , N,O,S compounds) have been arousing more and more attention in geochemical studies. The conventional techniques for measurements of organic sulphur compounds are GC-MS and GC-FPD. But these are limited, at least to some degree, by specificity, sensitivity and co-elution. In the present study, GC-AED (Gas Chromatograph with Atomic Emission Detector) was applied to the measurement for organic sulphur compounds in oils from different sedimentary environments in China. The results show that the high specificity and sensitivity of the GC-AED make it advantageous in analyses for these heterocyclic compounds. There exists obvious difference in concentration and distribution of organic sulphur compounds among different sedimentary environments: Oils derived from marine carbonate often have a much more higher content of organic sulphur compounds than those from rocks of terrestrial fresh water and swamp depositional facies. This may be useful in oil-to-oil and oil-to-source correlations.

**Key Words:** Organic sulphur compounds Analytic technique GC-AED Oil-to-source correlation Sedimentary environments