

文章编号: 1001-3873(2007)01-0029-04

芳香烃地球化学特征及地质意义

王传远^{1,3}, 杜建国², 段毅¹, 周晓成², 郑朝阳¹, 吴宝祥¹

(1. 中国科学院 地质与地球物理研究所 兰州油气资源研究中心, 兰州 730000; 2. 中国地震局 地震预测研究所, 北京 100036; 3. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 综合论述了国内外芳香烃在烃源岩沉积环境、有机质来源、油气运移、热成熟度和油源对比等方面的应用进展。烷基萘和含硫芳烃的分布特征与有机质类型和沉积环境有关; 荧蒽、芘、苊、苯并荧蒽和苯并苊等化合物标志着以高等植物为主的母源输入类型。甲基萘指数和甲基菲指数随热演化程度的增加而逐渐增大; 二苯并噻吩异构体的相对分布可用于成熟度评价; 稠环芳烃中 $m(\text{荧蒽})/m(\text{苊})$ 、 $m(\text{苊})/m[\text{苯并(e)苊}]$ 和 $m(\text{苯并荧蒽})/m[\text{苯并(e)苊}]$ 比值是有机质演化程度的有效指标。杂环芳烃中的吡咯类化合物和二苯并噻吩具有显著的油气运移分馏效应, 可以作为有效的油气运移与油藏充注方向的分子级示踪参数。沉积物中的芳香烃化合物组成非常复杂, 故应提高仪器精度, 加强对一些特殊芳香烃标志物的鉴定, 并通过大量的实验和实际应用来进一步完善相应的地化指标。

关键词: 芳香烃; 沉积环境; 热成熟度; 油气运移

中图分类号: TE112.11

文献标识码: A



芳香烃是分子中含有苯环结构的烃类化合物, 按照其结构特点, 大体上可分单环、多环和环烷芳香烃。芳香烃是煤、原油和烃源岩中的主要烃类组分之一, 它可以提供烃源岩沉积环境、有机质来源、油气运移、热成熟度和油源对比等信息。

由于芳香烃显示的成熟度参数比饱和烃甾萜烷异构化率有更宽的化学动力学范围, 因而在有机质成熟度评价中显出其特有的优越性。目前, 对芳香烃类生物标志化合物在油气地球化学中的应用尚未有较系统的阐述。本文拟对其在指示沉积环境及有机质来源, 热成熟度评价和油气运移示踪等方面的应用加以综合论述。

1 指示有机质的来源及沉积环境

(1) 烷基萘 烷基萘化合物的分布特征与有机质类型和沉积环境有关^[1]。萘系列化合物中含有较丰富的 1,2,5-三甲基萘(trimethylnaphthalene, TMN) 和 1,2,5,6-四甲基萘(tetramethylnaphthalene, TeMN) 化合物, 这两种化合物可以由五环三萜类经降解和重排转

变而来, 其先质在高等植物中含量很高^[2]。例如, 塔里木盆地陆相油中 1,3,7-、1,3,6- 和 1,4,6- TMN 比海相油低, 而 2,3,6-、1,4,5- 及 1,2,6-+1,4,5- TMN 比海相油高, 陆相油中 1,2,5,6- TeMN 在湖相油和煤成油中分别占本系列的 23.8% 和 24.4%, 而海相原油中均在 10% 以下; 海相油中 1,3,5,7-、1,3,6,7- 及 1,4,6,7- TeMN 萘明显比陆相油高^[3]。

(2) 含硫芳香烃 一般将烷基二苯并噻吩类(dibenzothiophene, DBTs) 归属于含硫芳烃类化合物(aromatic sulfur compounds, ASC), 其中主要包含 DBT 及其 C_1 - C_3 取代的烷基衍生物^[4]。丰富的含硫芳香烃一般可作为膏盐及海相碳酸盐沉积环境的特征产物。三芴系列化合物(芴、氧芴、硫芴)可能来源于相同的先质, 在弱氧化和弱还原的环境中氧芴(dibenzofuran, DBF)含量可能较高; 在正常还原环境中, 芴系列较为丰富; 在强还原环境中则以硫芴(dibenzothiophene, DBT)占优势^[2]。煤系泥岩和湖相泥岩含丰富的芴和硫芴, 而氧芴含量低, 表明它们均形成于较还原的沉积环境; 海相原油和碳酸盐岩地层常含有丰富的硫芴系列化合物, 易于检测和鉴定。对塔里木盆地典型原油噻吩类化合物含量和组成特征研究发现, 海相油含量最高, 湖相油次之, 而煤成油最低; 海相油中 $m(4\text{-MDBT})/m(\text{DBT})$ 和 $m[(2+3)\text{-DBT}]/m(\text{DBT})$ 值均大于

收稿日期: 2006-04-20

修订日期: 2006-06-14

基金项目: 国家自然科学基金重大项目, 核幔边界物质的状态方程和高压熔化特性研究(No.10299040)和中科院兰州地质所知识创新基金, 高温高压水煤反应的实验研究(2003-19-DJG)资助

作者简介: 王传远(1975-), 男, 山东日照人, 在读博士研究生, 油气地球化学, (Tel)0931-4960856 (E-mail)wangchy6111@163.com.

湖相油和煤成油,二者是区分海相和湖相油的有效参数^[5]。

(3) 稠环芳烃 蒽、芘、苊、苯并蒽和苯并芘、萘等化合物是典型的高等植物输入的芳香烃类生物标志化合物^[6]。蒽是煤成油中特有的生物标志化合物之一。苯醌色素是芘的可能先质,它常见于昆虫、真菌和陆地植物中;因为苯醌色素容易被氧化破坏,芘需要在厌氧、快速沉积的环境中形成^[3]。苯并藿烷被认为来源于微生物藿烷前身物-细菌藿四醇,并形成于早期成岩阶段的未成熟沉积岩中,在我国石炭-二叠纪、侏罗纪和古近-新近纪的煤、含煤地层沉积和原油中均检出了苯并藿烷,一般认为属细菌微生物成因。维生素 E 主要来源于高等植物、藻类和细菌,脱羟基维生素 E 是有机质低演化程度的标志,同时它与沉积环境的古水体盐度有关,在咸水-半咸水沉积环境中形成的源岩含量较高^[7]。萘烯见于所有陆相原油, $m(\text{萘烯})/m(\text{菲})$ 比值可以反映母质中高等植物输入情况。

2 成熟度评价

(1) 萘系列 甲基萘指数(methylnaphthalene ration, R_{MN})是萘系列常用的成熟度参数^[8,9]。甲基重排作用使具有相对稳定的 β 位甲基的2-MN的含量明显高于 α 位甲基的1-MN,甲基萘指数($R_{MN}=m(2\text{-MN})/m(1\text{-MN})$)随温度升高而增加^[10]。Norgate C M(1999)通过 Buller 煤田的煤样分析发现,三甲基萘指数(trimethylnaphthalene ration, R_{TN} ;其中 $R_{TN-1}=m(2,3,6\text{-TMN})/m(1,4,6\text{-TMN}+1,3,5\text{-TMN})$ 为0.29~2.25,并随镜质体反射率的增加而增加^[11]。三甲基萘化合物的去甲基作用是形成取代甲基数较少萘系化合物的主要途径,并随热演化程度的加深而增强^[12]。Radke 等人还提出另外两项成熟度参数 R_{TN-2} 和二甲基菲指数(dimethylphenanthrene ratio, R_{DP}),其中 $R_{TN-2}=m(1,3,7\text{-TMN}+2,3,6\text{-TMN})/m(1,3,5\text{-TMN}+1,3,6\text{-TMN}+1,4,6\text{-TMN})$; $R_{DP}=m(2,6\text{-DMP}+2,7\text{-DMP}+3,5\text{-DMP})/m(1,3\text{-DMP}+1,6\text{-DMP}+1,5\text{-DMP})$ ^[8]。

(2) 菲系列 菲系列化合物是目前应用最广的组分,主要用于研究原油和烃源岩的成熟度^[9,13]。菲系列甲基化、甲基重排及脱甲基化作用主要受热力学控制。甲基菲(methylphenanthrene, MP)有5种异构体,即3-,2-,9-,4-和1-MP;而4-MP在自然界的含量不多,一般只能检测到其余4种异构体。甲基菲中 α 位的9-和1-取代基热稳定性不如 β 位的3-和2-取代基,故随热解温度升高或成熟度增加,不可避免的发生甲基重排作用,这使得9-和1-甲基减少,3-和2-甲基丰度增加,且这种异构化作用不受沉积相变

的影响^[13]。Radke M 等(1982)提出的甲基菲指数(methylphenanthrene index, I_{MP-1} ;其中 $I_{MP-1}=m[1.5(3\text{-MP}+2\text{-MP})]/m(P+9\text{-MP}+1\text{-MP})$; $I_{MP-2}=m[3(2\text{-MP})]/m(P+9\text{-MP}+1\text{-MP})$; $I_{MP-3}=m(3\text{-MP}+2\text{-MP})/m(9\text{-MP}+1\text{-MP})$)以及由此计算得出的镜质体反射率 R_o ($R_o=0.6I_{MP-1}+0.40$)可较好地反映烃源岩的热演化阶段。在煤岩由未成熟到成熟演化的过程中, I_{MP-1} 随热演化程度的增加逐渐增大,当热演化程度达到 R_o 值 1.5% 左右时(相当于煤进入高成熟阶段), I_{MP-1} 会逐渐降低^[14]。生烃高峰之后指数值减小,可能是在高演化阶段的去甲基化作用替代了低演化阶段甲基化反应和甲基重排反应造成的。

(3) 烷基二苯并噻吩 二苯并噻吩系列化合物随热成熟度增高而变化的规律性很强,并且与镜质体反射率间存在着良好的线性关系^[15,16]。随埋深增加,热稳定性较好的4-甲基二苯并噻吩相对丰度变大,而稳定性较差的1-甲基二苯并噻吩相对含量变少,从而导致甲基二苯并噻吩比值(4-/1-MDBT)随埋深增加而增大^[15]。Santamaria-Orozco 和 Chakhmakhchev 等人还提出两项二甲基二苯并噻吩成熟度参数: $m(2,4\text{-DMDBT})/m(1,4\text{-DMDBT})$ 和 $m(4,6\text{-DMDBT})/m(1,4\text{-DMDBT})$ ^[15,17]。罗健等通过对巴彦浩特盆地石炭系中烷基二苯并噻吩的系统研究发现,烷基二苯并噻吩参数与镜质体反射率之间存在着良好的线性关系,并进一步确定了 R_o 与二甲基二苯并噻吩比值之间的关系式 [$R_o(\%)=0.14K+0.57$,其中 $K=m(4,6\text{-DMDBT})/(1,4\text{-DMDBT})$]^[16]。氧芴和硫芴随成熟度增加而增加的速度可能不及芴系列,(硫芴+氧芴)/芴比值与成熟度反相关^[18]。因此,在运用三芴系列对比不同地区古沉积环境时,应注意排除成熟度因素的影响。

(4) 多环芳烃 五环芳烃中 $m(\text{芘})/m[\text{苯并(e)芘}]$ 和 $m(\text{苯并蒽})/m[\text{苯并(e)芘}]$ 比值是有机质演化程度的有效指标^[3,19,20]。 $m(\text{芘})/m[\text{苯并(e)芘}]$ 随着深度增加该比值迅速下降,但作为成熟度参数,其适用范围是低-中熟阶段。在生油高峰期或高熟样品中无芘,这已由胜利油区高熟原油和生油岩中均无芘这一事实所证实。 $m(\text{苯并蒽})$ 和 $m[\text{苯并(e)芘}]$ 这两种化合物虽然都是5个环的稠合芳烃,但前者有一个环是五元环,显然不如5个环都是六元环的后者稳定,随着成熟度增加, $m(\text{苯并蒽})/m[\text{苯并(e)芘}]$ 比值必然减小^[19]。 $m(\text{苯并蒽})$ 与 $m[\text{苯并(e)芘}]$ 比值也随着深度增加而减小, R_o 小于 0.16% 时该比值大于 1,到中熟阶段 ($R_o>0.18\%$) 时,减小到 0.13 左右,以后保持不变,该比值可能预示了一个平衡值。

(5) 三芳甾烷 三芳甾烷(triaromatic steroid, TAS)通常被认为是单芳甾烷深度受热后芳构化的产物,但

也与有机质的原始输入有关^[19]。研究表明岩石和原油中的三芳甾烃受到一定的热力作用会发生长链同系物向短链同系物的转化^[7,21]。其中 $m(\text{三芳甾烃})/m(\text{三芳甾烃}+\text{单芳甾烃})$ 、 $m(\text{低分子量单芳或三芳甾烃})/m(\text{低分子量单芳或三芳甾烃}+\text{规则单芳或三芳甾烃})$ 、 $m(\text{C}_{26}\text{三芳甾烃 } 20\text{S})/m[\text{C}_{26}\text{三芳甾烃}(20\text{S}+20\text{R})]$ 等均可被用于成熟度研究^[7]。

3 油气运移示踪

(1) 吡咯类化合物 杂环芳烃中的吡咯类化合物具有多方面的地球化学意义,但最重要的是其显著的油气运移分馏效应。由于含有氮原子杂环化的咪唑类分子具有较强的极性,故其可以通过氮原子键合的氢原子与地层中的有机质或粘土矿物上的负电性氧原子构成氢键(对于吡啶型含氮化合物来说,认为是通过离子键和氢键同时与储层表面及岩石中的水发生作用的),使得部分咪唑类分子滞留在油气运移路径上或在储集层中,从而在油气运移过程中出现咪唑类的“地层色层分馏效应”^[22,23]。分馏效应的参数变化主要表现在3个方面:随着运移距离的增加,原油中含氮化合物的绝对浓度逐渐降低,氮官能团“屏蔽型”异构体(C-1和C-8位均被烷基取代,如1,8-二甲基咪唑)相对于“半屏蔽型”异构体(C-1和C-8仅有一个烷基取代基,如1-甲基咪唑、1,3-二甲基咪唑等)或“暴露”异构体(C-1和C-8均未被烷基取代,如3-甲基咪唑、2,7-二甲咪唑)富集;苯并咪唑中,棒型苯并[a]咪唑比次球形苯并[c]咪唑分子运移速度快,随着运移距离的增加,棒型异构体相对富集^[22-24]。吡咯类中性氮化合物作为一种示踪剂之所以应用于石油运移研究,主要是因为这种化合物在油气运移过程中表现出主要受运移距离的影响(其它因素的影响相对来说很小)。

(2) 二苯并噻吩 二苯并噻吩分子系由两个苯环间夹一个五元的噻吩环所组成,对称性的分子结构使其分子的环系具有很高的热稳定性与抗生物降解性^[4,16]。与烷基咪唑类的分馏效应相似,二苯并噻吩类则是借助于噻吩环硫原子上的孤对电子,与周缘介质中正电性的氢原子形成氢键,导致二苯并噻吩类分子被介质吸附而引起运移分馏效应^[4]。1-或8-烷基二苯并噻吩异构体属于屏蔽型分子,氢键相对不易形成。随着运移距离增长,屏蔽型或半屏蔽型(1-MDBT, 1,4-DMDBT)分子的数量也相对增加,也导致 $m(4\text{-MDBT})/m(1\text{-MDBT})$, $m(2,4\text{-DMDBT})/m(1,4\text{-DMDBT})$ 和 $m(4,6\text{-DMDBT})/m(1,4\text{-DMDBT})$ 值下降^[4]。这些参数在珠江口盆地新近系砂岩孔隙型油藏与塔里木盆地塔河油田奥陶系碳酸盐岩岩溶缝洞网络型油藏两种例

证中首次试用,均取得良好效果。

4 结论

(1) 烷基萘化合物的分布特征与有机质类型和沉积环境有关;含硫芳香烃有重要的沉积环境和成熟度指示意义;荧蒽、芘、苝、苯并萘、苯并荧蒽和苯并苝、葱烯等系列化合物是典型的高等植物输入的芳烃类生物标志化合物。萘、菲系列化合物目前主要用于研究原油和烃源岩的成熟度;多环芳烃中 $m(\text{芘})/m[\text{苯并}(e)\text{苝}]$ 和 $m(\text{苯并荧蒽})/m[\text{苯并}(e)\text{苝}]$ 比值随成熟度增大而减小,是有机质演化程度的有效指标。杂环芳烃中的吡咯类化合物和二苯并噻吩具有显著的油气运移分馏效应,可以作为有效的油气运移与油藏充注方向、途径的分子级示踪参数。

(2) 在沉积物和原油中芳烃化合物组成非常复杂,同一系列芳烃化合物不同异构体的相对分布特征可用于探讨有机质的成熟度和油气运移,但是,目前国内对芳烃成熟度的指标主要限于甲基菲指数等的应用,对烷基菲和烷基萘缺乏详细地鉴定。应提高仪器精度,进一步加强对一些特殊的芳香烃标志物鉴定。

(3) 芳烃显示的成熟度参数比饱和烃甾烷异构化率有更宽的化学动力学范围,但萘、菲等成熟度参数与其甾烷异构化所表征的成熟度差别较大。因此,这些地球化学指标的建立和完善应通过大量的实验和实际应用来确定。

参考文献:

- [1] Radke M, Rullkötter J, Vriend S P. Distribution of naphthalenes in crude oils from Java Sea: source and maturation effects[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(17): 3 675-3 689.
- [2] 丁安娜, 惠荣耀, 张中宁. 准格尔盆地白家海凸起湖相原油与烃源岩芳烃地球化学特征[J]. *石油勘探与开发*, 1997, 24(3): 15-20.
- [3] 朱扬明. 生油岩五环芳烃的热演化及成熟度参数[J]. *地质地球化学*, 1998, (1): 75-80.
- [4] 王铁冠, 何发岐, 李美俊, 等. 烷基二苯并噻吩类: 示踪油藏充注途径的分子标志物[J]. *科学通报*, 2005, 50(2): 176-182.
- [5] 张敏, 张俊. 塔里木盆地原油噻吩类化合物的组成特征及地球化学意义[J]. *沉积学报*, 1999, 17(1): 121-126.
- [6] 孟仟祥, 张松林, 崔明中, 等. 不同沉积环境湖相低熟原油的芳烃分布特征[J]. *沉积学报*, 1999, 17(1): 112-120.
- [7] 李林强, 林壬子. 利用芳烃化合物研究东濮凹陷西斜坡地区原油成熟度[J]. *沉积学报*, 2005, 22(2): 361-365.
- [8] Radke M, Welte D H, Willsch H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbon: influence of the organic matter type

- [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1-3):51-63.
- [9] Dutkiewicz A, Volk H, Ridley J, *et al.* Geochemistry of oil in fluid inclusions in a middle Proterozoic igneous intrusion: implications for the source of hydrocarbons in crystalline rocks [J]. *Organic Geochemistry*, 2004, 35(8):937-957.
- [10] 任拥军, 李瑞雪. 西藏措勒盆地地下白垩统海相灰岩的芳烃地球化学特征[J]. *沉积学报*, 2001, 19(2): 283-286.
- [11] Norgate C M, Boreham C J, Wilkins A J. Changes in hydrocarbon maturity indices with coal rank and type, Buller coalfield, New Zealand [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(8): 985-1010.
- [12] 卢双舫, 赵锡焜, 王子文, 等. 煤成烃生成和运移的模拟实验-芳烃产物的特征及其意义[J]. *石油学报*, 1996, (1): 47-53.
- [13] George S C, Lisk M, Summons R E, *et al.* Constraining the oil charge history of the South Pepper oilfield from the analysis of oil-bearing fluid inclusions [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(1-3): 985-1010.
- [14] Matthias Radke, Detlev Leythaeuser, Marlies Teichmüller. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 423-430.
- [15] Chakhmakchev A, Suzuki M, Takayama K. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 26(7): 483-490.
- [16] 罗健, 程克明, 付立新, 等. 烷基二苯并噻吩-烃源岩热演化新指标 [J]. *石油学报*, 2001, 22(3): 27-32.
- [17] Santamaria-Orozco D, Horsfield B, Di Primio R, *et al.* Influence of maturity on distributions of benzo- and dibenzothiophenes in Tithonian source rocks and crude oils, Sonda de Campeche, Mexico [J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 28(7-8): 423-439.
- [18] 李素梅, 庞雄奇, 金之钧, 等. 沉积物中 NSO 杂环芳烃的分布特征及其地球化学意义 [J]. *地球化学*, 2001, 30(4): 346-352.
- [19] 陈致林, 李素娟, 王忠. 低-中成熟演化阶段芳烃成熟度指标的研究 [J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 192-197.
- [20] Lu Shantan, Kaplan I R. Diterpanes, triterpanes, steranes and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different humic coals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1992, 56: 2761-2788.
- [21] Beach F, Peakman T M, Abbott G D, *et al.* Laboratory thermal alteration of triaromatic steroid hydrocarbons [J]. *Organic Geochemistry*, 1989, 14(1): 109-111.
- [22] Larter S R. Reservoir geochemistry as a reservoir appraisal and management tool, and evaluation [J]. *AAPG Bulletin*, 1995, 79(8): 27-28.
- [23] 黎茂稳. 油气二次运移研究的基本思路 and 几个应用实例 [J]. *石油勘探与开发*, 2000, 27(4): 11-19.
- [24] Clegg H, Wilkes H, Oldenburg T. Influence of maturity on carbazole and benzocarbazole distributions in crude oils and source rocks from the Sonda de Campeche, Gulf of Mexico [J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(1-3): 183-194.

Geochemical Characteristics and Significance of Aromatic Hydrocarbon in Oil and Gas

WANG Chuan-yuan^{1,3}, DU Jian-guo², DUAN Yi¹, ZHOU Xiao-cheng², ZHENG Chao-yang¹, WU Bao-xiang¹

(1. Lanzhou Research Center of Oil & Gas Resources, Institute of Geology and Geophysics, CAS, Lanzhou, Gansu 730000, China;

2. Institute of Earthquake Forecast, China Earthquake Administration, Beijing 100036 China; 3. Graduate School, CAS,

Beijing 100049, China)

Abstract: This paper reviews the application and advances of aromatic hydrocarbon biomarker in petroleum exploration and development, such as depositional environment, input of organic matter, migration, oil source correlation and thermal maturity. The result indicates that alkylnaphthalene and aromatic sulfur compounds are indicative of depositional environment and type of organic matter. Fluoranthene, perylene, pyrene benzo-pyrene and benzopyrene have been proposed as the input of terrigenous higher plant. Methyl-naphthalene ratio and Methylphenanthrene index increase with the thermal maturity. The relative distribution of dibenzothiophene is well used for maturity assessment. The ratios of perylene to benzofluoranthene and perylene to benzo (e) pyrene are an effective index of thermal maturity. It is determined that the contents and distribution of pyrrolic compounds and dibenzothiophene are controlled by oil fraction during migration, which has potential significance in evaluating the oil migration and reservoir filling direction. The component of aromatic hydrocarbon in sediment is very complicated, so that great efforts should be made to identify them with more advanced apparatus and improve some biomarker index by experiments and practices.

Key words: aromatic hydrocarbon; sedimentary environment; thermal maturity; hydrocarbon migration