

文章编号: 0254 - 5357(2011)05 - 0623 - 08

塔里木盆地海相碳酸盐岩沥青“A”的地球化学特征

孙敏卓¹, 龙国徽², 孟仟祥¹, 郑建京¹, 王国仓^{1,3}, 房 嬛¹, 王作栋¹

(1. 中国科学院油气资源研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国石油青海油田勘探开发研究院, 甘肃 敦煌 736202; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 塔里木盆地采集的海相碳酸盐岩样品经粉碎后在索氏抽提器中用氯仿溶液抽提, 正己烷沉淀沥青质后, 可溶有机质进行柱层析组成分离, 获得饱和烃、芳烃、非烃, 饱和烃和芳烃直接进行气相色谱-质谱分析, 非烃经三氟化硼-甲醇混合液酯化后进行气相色谱-质谱分析。结果显示, 样品有机质的演化程度高, 母质类型以水生生物为主, 台地相成烃古环境为富含单质硫的微生物发育的咸化深水还原环境。样品有机质经历过强烈的环化-芳构化过程和去甲基化过程有利于以甲烷为主的天然气的生成。样品的芳烃馏分中检测到 C₃₁-16-one、C₃₃-16-one 和 C₃₅-18-one 长链中位酮化合物, 推断这些长链中位酮可能是有机酸盐存在的特征生物标识化合物。

关键词: 海相碳酸盐岩; 饱和烃; 芳烃; 长链中位酮; 气相色谱-质谱法

Geochemical Characteristics of Bitumen “A” in Marine Carbonate Rock from the Tarim Basin

SUN Min-zhuo¹, LONG Guo-hui², MENG Qian-xiang¹, ZHENG Jian-jing¹, WANG Guo-cang^{1,3},
FANG Xuan¹, WANG Zuo-dong¹

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Petrolchina Qinhai Oilfield Research Institute of Exploration & Development, Dunhuang 736202, China;

3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The marine carbonate rocks were crushed in to powder before taking chloroform solvent extraction by the Soxhlet apparatus. The soluble organic components were separated by column chromatography to yield saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and non-hydrocarbon after the asphaltene was precipitated by hexane. The saturated hydrocarbon and aromatic hydrocarbon were directly measured by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). The non-hydrocarbon was esterified by BCl₃-CH₃OH mixed solution before taking measurement by GC-MS. The analysis result showed that the organic matters have undergone a high degree of evolution and the kerogen type is dominated by the aquatic organisms. The platform facies hydrocarbon-generating paleoenvironment was sulphur microorganism enriched saline deep water reducing environment. The organic matters of samples have experienced the strong process of cyclization-aromatization and demethylation, which were helpful to the generation of natural gas mainly with methane. The detectable long mid-chain ketones (C₃₁-16-one, C₃₃-16-one and C₃₅-18-one) in the aromatic hydrocarbon might be the particular biomarkers about the presence of the organic acid salts.

收稿日期: 2010 - 11 - 18; 接受日期: 2011 - 02 - 22

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB209501); 国家重大科技专项(2008zx05005 - 01); 国家自然科学基金项目(40703001)

作者简介: 孙敏卓, 博士, 有机地球化学专业。E-mail: sunmz04@sina.com。

Key words: marine carbonate rock; saturated hydrocarbon; aromatic hydrocarbon; long mid-chain ketone; gas chromatography-mass spectrometry

海相碳酸盐岩是重要的油气储集岩,而且是重要的烃源岩^[1]。我国晚元古代和古生代的主要烃源岩之一,主要分布在我国中西部的四川、鄂尔多斯、塔里木盆地和东部的华北地区,分布面积达 $300 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[2-4]。塔里木盆地海相碳酸盐岩主要发育于震旦系、寒武系和奥陶系,另在石炭系、二叠系、古近系的部分层段也有分布,累计厚度达 2000 ~ 5000 m,分布面积约 $35 \times 10^4 \text{ km}^2$ 。盆地中含油气层分布在寒武系、奥陶系、石炭系生物碎屑灰岩段、石炭系-二叠系小海子组、古近系库姆格列木组 and 卡拉塔组等 6 个层系,有效勘探面积超过 $20.1 \times 10^4 \text{ km}^2$,油气总资源量超过 $40 \times 10^8 \text{ t}$ ^[5]。虽然我国在海相碳酸盐岩地层的油气勘探有了一些突破,但与广泛分布的海相碳酸盐岩区相比,取得的成果还不令人满意^[6]。因此深入细致地研究塔里木盆地海相碳酸盐岩的成烃特征,对盆地开展全面的油气勘探部署和有利目标的选择具有重要的指导意义。

索氏抽提和柱色层族组成分离法能使岩石中有机成分分析系统和完整化,是有机地球化学研究中分离混合有机质的一种重要方法。本文在塔里木盆地采集 9 块海相碳酸盐岩样品,经粉碎后在索氏抽提器中用

氯仿溶液抽提,正己烷沉淀沥青质后,可溶有机质进行柱色层族组成分离,获得饱和烃、芳烃、非烃,饱和烃和芳烃直接进行气相色谱-质谱分析,非烃经三氟化硼-甲醇混合液酯化后进行气相色谱-质谱分析,通过组分分析研究塔里木盆地海相碳酸盐岩的成烃特征。

1 地质背景

塔里木盆地在地理上指沙漠覆盖区,在构造上指被造山带包围,北界为兴地断裂-库尔勒断裂-乌恰断裂,东南为阿尔金断裂,这一范围也是古生代地质运动后所形成的塔里木板块。塔里木盆地的海相碳酸盐岩油田主要分布在塔北、塔中和巴楚 3 个早古生代隆起带的边缘。古隆起的形成与原特提斯洋、天山洋与塔里木地块间洋陆转换相关,均是加里东期-海西期早期的前隆起带,隆起的形成过程造就了中、下奥陶统古喀斯特储集体和地层岩性、相圈闭,成藏构造被燕山-喜马拉雅期改造^[7]。本次研究采集的样品分布在塔中隆起、巴楚隆起和轮南凸起 3 个部分(图 1)。

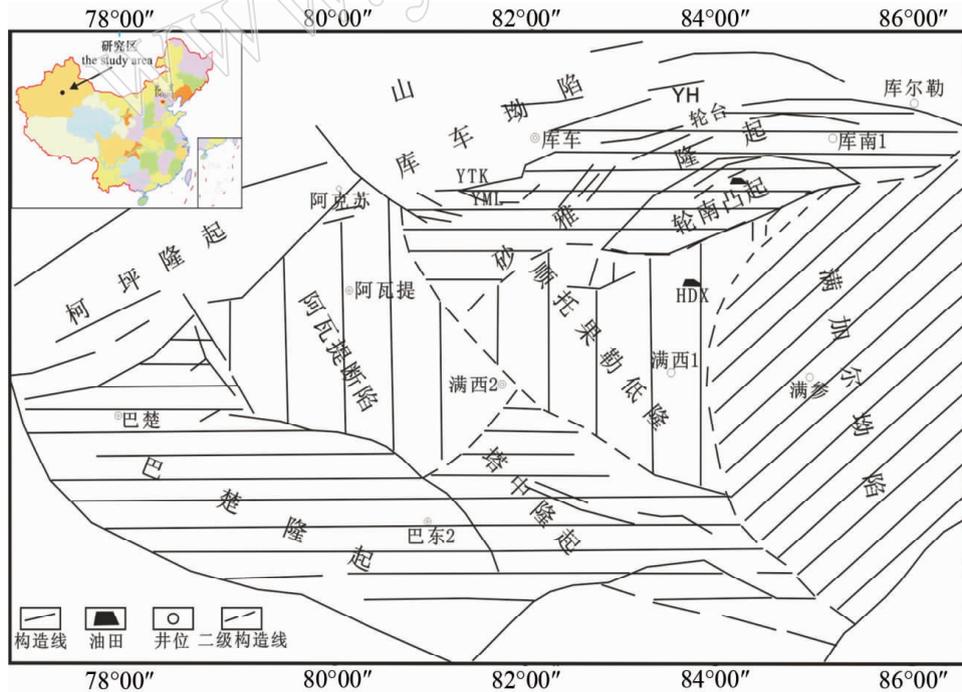


图 1 研究区域的地理位置

Fig. 1 Location of the study area

2 实验部分

2.1 样品采集和处理

在塔里木盆地研究区采集9块海相碳酸盐岩。

它们均具有演化程度高和有机质丰度低的共性,但是采自不同的沉积相,其碳酸盐含量相差较大。采集的海相碳酸盐岩相关数据见表1。

表1 塔里木盆地海相碳酸盐岩相关数据

Table 1 Data of marine carbonate rock in Tarim Basin

样号	井号	岩性	层位	井段/m	w/%			沉积相	w/(mg·g ⁻¹) 沥青“A”	族组成特征/%			
					总有机碳	碳酸盐	Rmv			饱和烃	芳烃	非烃	沥青质
Ty-1	TZ24	泥灰岩	0	4452.0	0.03	98.67	1.68	斜坡相	0.179	37.43	4.74	54.14	3.69
Ty-2	TZ24	粉砂质泥岩	0	3395.0	0.17	13.24	1.56	斜坡相	0.075	36.03	14.96	40.79	8.23
Ty-3	和4	泥灰岩	0	3187.0	0.08	30.71	1.26	斜坡相	0.022	20.93	13.95	41.86	23.26
Ty-5	方1	粉晶灰岩	∈	2705.6	0.05	96.53	-	局限台地相	0.032	39.12	12.52	39.12	9.23
Ty-6	方1	油浸灰岩	O ₁ ~ ₃	3222.0	0.09	95.49	-	开阔台地相	0.037	33.90	8.47	47.22	10.41
Ty-7	方1	泥灰岩	O ₁ ~ ₃	4516.0	0.37	82.45	1.75	斜坡相-碳酸盐台地相	0.019	31.66	21.11	39.58	7.65
Ty-8	方1	泥灰岩	∈ ₁	4647.0	0.03	25.54	-	斜坡相-碳酸盐台地相	0.047	31.45	3.14	13.00	52.41
Ty-9	LN46	泥灰岩	∈ ₁	6072.0	0.08	37.38	1.18	开阔台地相	0.116	8.95	0.37	16.03	74.65
Ty-10	ZG42	泥灰岩	0	5595.0	0.06	98.87	1.18	局限台地-开阔台地相	0.079	25.21	22.21	46.82	5.76

样品表面经溶剂氯仿淋洗后粉碎至直径小于0.165 mm,将粉碎好的样品在索氏抽提器中用氯仿溶液抽提72 h。经正己烷沉淀沥青质后,可溶有机质进行柱层析分离(硅胶和氧化铝的体积比3:1),依次获得饱和烃、芳烃、非烃。饱和烃和芳烃直接进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析,非烃经三氟化硼和甲醇(质量比为4:1)混合溶液酯化后进行GC-MS分析。

2.2 仪器和主要试剂

6890N-GC/5973N-MS气相色谱-质谱联用仪(美国Agilent公司),工作条件为:色谱进样口温度280℃,载气(高纯氮)流量1.2 mL/min,载气线速度40 cm/s。

HP-5弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国J&W公司)。程序升温为:起始温度80℃,以4℃/min升温至290℃,恒温30 min。

质谱离子源:电子轰击(EI)电离源,离子源温度230℃,四极杆温度150℃,离子源电离能70 eV,质谱

与色谱接口温度280℃。检索谱库为美国NIST02L。

正己烷、二氯甲烷、甲醇、三氟化硼:均经过二次蒸馏。硅胶和氧化铝:均为分析纯,均进行了活化处理。

3 结果与讨论

3.1 饱和烃分布特征

3.1.1 正构烷烃分布特征

正构烷烃是烃源岩和原油饱和烃馏分的主要化学组分,其分布特征和主峰碳数可以反映出样品的母质类型、演化程度、沉积环境和有机质类型等信息。一般认为,沉积物中 nC_{15} ~ nC_{21} 正构烷烃来源于水生生物,以 nC_{15} 或 nC_{17} 为主峰,没有明显的奇偶优势; nC_{25} ~ nC_{33} 正构烷烃来源于高等植物蜡,以 nC_{27} 、 nC_{29} 或 nC_{31} 为主峰,呈强烈的奇数碳优势^[8]。还有一些长链正构烷烃来源于细菌或者细菌强烈改造的植物蜡^[9]。

图2为研究样品的饱和烃GC-MS总离子流图。表2为样品的正构烷烃地球化学相关数据。

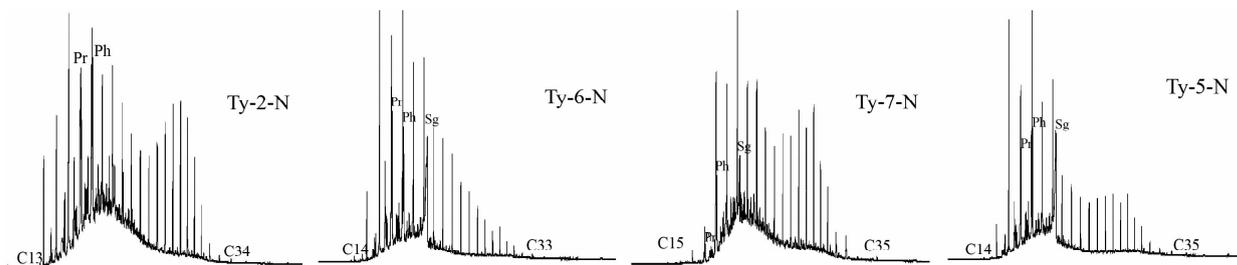


图2 饱和烃总离子流

Fig. 2 The total ion current of the saturated hydrocarbons

Pr—姥鲛烷; Ph—植烷; C₁₃—正构十三烷烃; C₁₄—正构十四烷烃; S₈—单质八硫环。

表2 正构烷烃的地球化学参数^①

Table 2 Geochemical parameters of normal alkane

样号	碳数分布	峰型	主峰碳数	硫	$\frac{\sum C_{22}^-}{\sum C_{23}^+}$	$\frac{Pr}{Ph}$	OEP ₁	OEP ₂	$\frac{Pr}{nC_{17}}$	$\frac{Ph}{nC_{18}}$
Ty-1	C ₁₃ -C ₃₈	单驼峰	C ₂₆	否	0.394	0.614	0.920	0.990	0.417	0.382
Ty-2	C ₁₃ -C ₃₅	双驼峰	C ₁₆ /C ₂₇	否	3.026	0.724	0.717	0.994	1.039	0.849
Ty-3	C ₁₄ -C ₃₂	双驼峰	C ₁₈ /C ₂₉	否	3.026	0.724	0.666	1.220	0.451	0.333
Ty-5	C ₁₄ -C ₃₆	双驼峰	C ₁₈ /C ₂₇	是	2.305	0.898	0.600	1.097	0.613	0.462
Ty-6	C ₁₄ -C ₃₄	单驼峰	C ₁₈	是	3.322	1.076	0.788	1.200	0.645	0.496
Ty-7	C ₁₄ -C ₃₅	双驼峰	C ₂₀ /C ₂₉	是	0.839	0.237	0.468	1.163	0.544	0.441
Ty-8	C ₁₄ -C ₃₄	单驼峰	C ₁₈	否	3.820	0.644	0.560	1.223	0.577	0.466
Ty-9	C ₁₃ -C ₃₄	单驼峰	C ₁₆	是	19.454	0.709	0.456	1.218	0.632	0.490
Ty-10	C ₁₄ -C ₃₇	双驼峰	C ₁₇ /C ₂₅	是	0.848	0.991	0.998	1.006	0.219	0.242

① $\sum C_{22}^-$ 为小于和等于 C_{22} 的正构烷烃的总和; $\sum C_{23}^+$ 为大于和等于 C_{23} 的正构烷烃的总和; Pr 为姥鲛烷; Ph 为植烷; $OEP_1 = (C_{15} + 6C_{17} + C_{19})/4(C_{16} + C_{18})$; $OEP_2 = (C_{25} + 6C_{27} + C_{29})/4(C_{26} + C_{28})$; nC_{17} 为正十七烷烃; nC_{18} 为正十八烷烃; C_n/C_m 为前后峰群的主峰碳, 如 C_{18}/C_{27} 表示为前驼峰的主峰为 C_{18} , 后驼峰的主峰为 C_{27} 。

由图2可见, 研究样品 Ty-1、Ty-6、Ty-8 和 Ty-9 的峰形为单驼峰, 其余样品均为双驼峰, 且两个驼峰主峰碳的碳数分布在 $nC_{16} \sim nC_{18}$ 和 $nC_{25} \sim nC_{29}$ 区间, 它们的主峰碳分布见表2。特别是所有单驼峰的样品和除 Ty-10 以外的双驼峰样品的前峰群的主峰碳均为偶数碳, 且均为偶数碳优势。正构烷烃的主峰碳一般作为成熟度判识指标, 成熟度较高的样品中其正构烷烃的主峰碳较低^[10]。研究样品的主峰碳均偏低, 因此这些样品的成熟度较高。

$\sum C_{22}^- / \sum C_{23}^+$ 是用正构烷烃分布判识母质类型的常用参数, 一般认为 C_{22} 之前来源于水生生物(藻类等), 而 C_{23} 之后主要来源于高等植物。因此该值越大, 则表明水生生物的贡献越大; 反之则表明高等植物的贡献较大^[11]。从研究样品的 $\sum C_{22}^- / \sum C_{23}^+$ 值(表2)可见, 除样品 Ty-1、Ty-7 和 Ty-10 外, 其余样品的 $\sum C_{22}^- / \sum C_{23}^+$ 值均大于1, 说明样品有非常丰富的水生生物输入, 符合研究样品为海相成烃环境的特征; 而样品 Ty-1、Ty-7 和 Ty-10 中该值小于1, 这可能是样品的成岩后期有陆源物质输入; 样品 Ty-9 中该值高达19.454, 这可能是 Ty-9 经历的降解作用, 致使高碳数的正构烷烃向低碳数的正构烷烃转变。

一般认为, 姥鲛烷、植烷和降姥鲛烷主要有两个来源: 一是高等生物原生质中的叶绿素 α -侧链; 二是细菌的自身降解^[12]。沉积环境在缺氧条件下叶绿素的侧链断裂而形成植醇, 植醇被还原为二氢植醇和新植二烯, 再被还原成为植烷。在弱氧化-弱还原介质条件下, 植醇被氧化为植酸, 植酸脱羧基成为姥鲛烯, 再被还原为姥鲛烷^[8, 13]。姜乃煌等认为维生素 E 可能也

是姥鲛烷的一种母源^[14]。因此, Pr/Ph 是一项常用于确定沉积环境的氧化还原程度的有效地球化学指标, 该值若大于1, 指示沉积环境为偏氧化环境; 反之, 则为还原环境^[15]。

本研究样品中 Pr/Ph 值均小于1, 在 0.237 ~ 0.991 区间(除样品 Ty-6 为 1.076 外), 说明样品的成烃母质形成于还原的海相环境。

OEP 值是用正构烷烃奇偶数碳优势来判识有机质成熟度的参数。研究样品前峰群的 OEP₁ 分布在 0.456 ~ 0.998 区间, 平均值为 0.686, 呈明显的偶数碳优势, 表现为过成熟样品的特征。后峰群的 OEP₂ 分布在 0.990 ~ 1.223 区间, 呈微弱的奇数碳优势, 指示所研究样品为成熟特征。

同时, 在台地相沉积岩(Ty-5、Ty-6、Ty-7、Ty-9 和 Ty-10) 中检测出丰富的 S₈ 单质, 八硫环分子中由于共轭 π 键的存在从而确立其在沉积地层中稳定性, 由于 S 的较强的吸电子能力, 在与烃类化合物碰撞时可使烃类非极性 C—C 键上的电子云发生瞬时的部分偏移, 从而产生瞬时偶极矩, 使得非极性的烃类分子变成瞬时的极性化合物, 使 C—C 键能和生烃活化能大大降低, 易发生去甲基效应而形成天然气, 或使长链烃发生链断裂而产生分子量较小的烃类分子^[16]。因此沉积有机质中的单质硫-八硫环^[17-19]可能是在该地区烃源岩的生烃过程中起到了降低沉积有机质的活化能的作用。

3.1.2 藿烷(五环三萜烷)、25-降藿烷和甾烷系列特征

m/z 191 质量色谱图(图3a)显示研究样品均以 Σ 三环二帖烷 $\gg \Sigma$ 藿烷为特征, r -蜡烷/0.5C₃₁ $\alpha\beta$ -22(S+R) 值分布在 0.491 ~ 0.925 区间(C₃₁ $\alpha\beta$ -22 是指 22 位上面有手性碳的升藿烷, C₃₁ $\alpha\beta$ -22(S+R) 是 17 α (H)、21 β (H)-22S-31-升藿烷与 17 α (H)、21 β (H)-22R-31-升藿烷之和的简写), 呈咸化水体(海水)的特征。异常高丰度的三环二帖烷碳数分布在 C₁₉ ~ C₂₉ 区间(C₂₇ 缺失), 以 C₂₁ 为主峰并呈倒 V 形分布, 且 C₂₅ 以后的三环二帖烷因其 22 位碳成为手性碳而均以对映异构体(S 和 R) 成对出现。C₁₉ ~ C₂₅ 每个三环二帖烷之后均出现其同分异构体, 这种丰富的三环二帖烷同分异构体出现是咸化环境的特征(柴达木盆地第三系源岩中也出现这种同分异构体)^[20]。从所研究的烃源岩样品分析资料来看, 均以 C₂₁ 三环萜烷为主峰, 这种三环萜烷的分布特征与海相原油主体三环萜烷以 C₂₃ 三环萜烷为主峰有明显不同^[21]。藿烷系列碳数分布在 C₂₇ ~ C₃₄ 区间(C₂₈ 缺失), 较高丰度 Σ C₃₀₊ 藿烷是海相样品水生生物丰富的

表现,同时低丰度 C_{19} 三环萜烷和 C_{24} 四环萜烷也显示

所研究样品的母质类型中高等植物输入不明显^[22]。

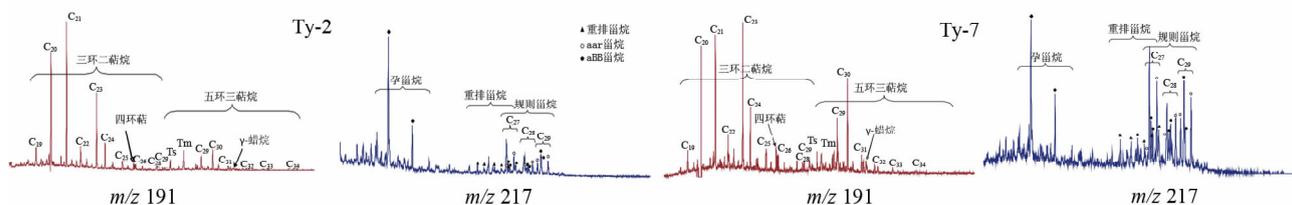


图 3 m/z 191 和 m/z 217 质量色谱图

Fig. 3 The mass chromatograms of m/z 191 and m/z 217

m/z 217 质量色谱图显示 Σ 孕甾烷 $>$ Σ 常规甾烷,是成烃环境咸化水体甾烷的特征^[23]。我国江汉盆地、柴达木盆地(E、N)源岩的甾烷均为此种特征。甾烷不同碳数相对丰度为 $C_{27} > C_{29} > C_{28}$ 特征,表明研究样品中有丰富的水生生物输入。异常高的 $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ 异构化参数分布在 0.418 ~ 0.601 区间,表明样品有机质经历过细菌微生物的较强烈的作用,亦反映研究样品的成烃古环境细菌微生物发育^[24]。

在 m/z 177 和 m/z 191 的质量色谱图(图 4)中可以看到,所研究的样品不同程度地检测出了 C_{28} 的 25-降藿烷($M = 384$),但是其相对丰度不高。

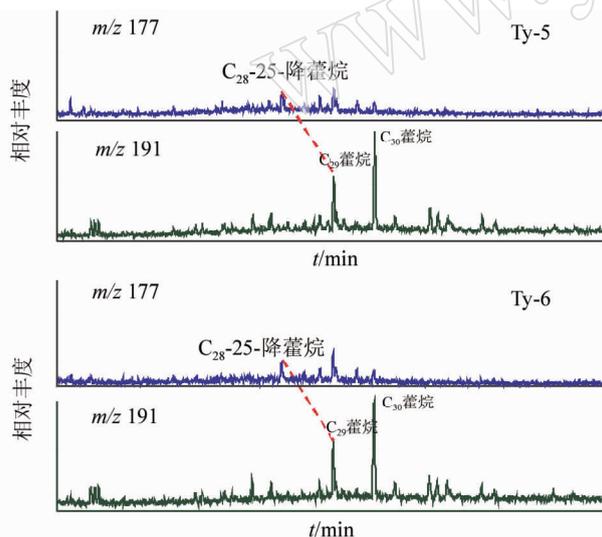


图 4 m/z 177 和 m/z 191 质量色谱图

Fig. 4 The mass chromatograms of m/z 177 and m/z 191

3.1.3 芳烃分布特征

烃源岩的沉积环境及成熟度等不同,其芳烃色谱图特征也不相同^[25]。塔里木盆地寒武、奥陶系海相碳酸盐岩的索氏抽提柱层芳烃馏分中检测出丰富的稠环芳烃

化合物,如菲、荧蒽、芘、硫茈、蒽、苯并硫茈、苯并荧蒽和苯并芘等系列化合物。同时也检测出 $C_{31} - 16 - one$ 、 $C_{33} - 16(18) - one$ 和 $C_{35} - 18 - one$ 长链中位酮化合物(图 5)。

在检测出的稠环芳烃化合物中以荧蒽、芘、苯并荧蒽和苯并芘等 4 ~ 5 个芳香环的稠环芳烃相对丰度异常高为特征。这些稠环芳烃的检出表明寒武、奥陶系源岩有机质经历了较强的热作用,发生过强烈的环化-芳构化过程,其有机质处于高成熟阶段。

在荧蒽、芘、蒽、苯并荧蒽和苯并芘各系列化合物中,四甲基取代衍生物与其母体稠环芳烃作比值称为去甲基指数(DMI)。该值越低,表明稠环芳烃的去甲基效应越强烈。由表 3 和图 5 可见,荧蒽与芘(因具有相同的分子量而出在 GC/MS 同一张质量色谱图上)的 DMI 值均分布在 0.013 ~ 0.067 区间(除样品 Ty - 10 这两个比值为 0.117 和 0.200 之外),表明这些稠环芳烃经历过异常强烈的去甲基化过程。且所有岩样的荧蒽的 DMI 值均小于芘的 DMI 值,表明荧蒽结构上的甲基取代基比芘结构上的甲基取代基更容易发生去甲基化反应。

蒽的 DMI 值分布在 0.027 ~ 0.067 区间,异常低的该值也表明研究样品中蒽系列经历过异常强烈的去甲基化过程。

苯并荧蒽和苯并芘的 DMI 值分布在 0.001 ~ 0.061 和 0.004 ~ 0.0071 更低的区间(样品 Ty - 10 未检测出四甲基苯并荧蒽和四甲基苯并芘化合物),表明含 5 个芳核的苯并荧蒽和苯并芘比荧蒽、芘和蒽更容易发生去甲基化反应。说明稠环芳烃系列中芳核越多的稠环芳烃其结构上的甲基取代基越容易在热作用等外力下作用,发生去甲基化反应生成以甲烷为主的气态烃。

在所研究的样品中检测出低丰度的三茈系列,其中茈和氧茈的相对丰度非常低,硫茈的丰度相对来说很丰富,在三茈系列中占到 90% 以上(图 6),反映了成烃水体的咸化还原环境特征。

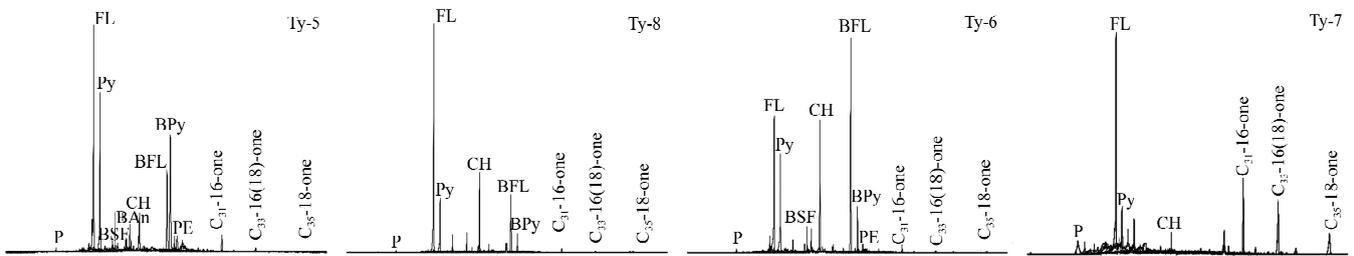


图5 芳烃馏分质量色谱图

Fig. 5 The mass chromatogram of the aromatic fractions

P—菲; FL—荧蒹; Py—芘; CH—蒾; BFL—苯并荧蒹; BPy—苯并芘; BAn—苯并蒽; BSF—苯并硫芴; C₃₁-16-one—三十一烷-16-酮; C₃₃-16(18)-one—三十三烷-16(18)-酮; C₃₅-18-one—三十五烷-18-酮

表3 芳烃馏分中去甲基指数^①

Table 3 The demethylation index of the aromatic fractions

样品编号	去甲基指数				
	TeMFL/FL	TeMPy/Py	TeMCH/CH	TeMBFL/BFL	TeMBPy/BPy
Ty-1	0.023	0.205	0.052	0.061	0.019
Ty-2	0.027	0.067	0.064	0.006	0.013
Ty-3	0.036	0.056	0.056	0.012	0.011
Ty-5	0.013	0.027	0.067	0.004	0.004
Ty-6	0.022	0.022	0.042	0.001	0.005
Ty-7	0.013	0.040	0.067	0.025	0.027
Ty-8	0.005	0.013	0.065	0.003	0.071
Ty-9	0.029	0.040	0.027	0.004	0.004
Ty-10	0.117	0.208	0.040	-	-

① FL—荧蒹; TeMFL—四甲基荧蒹; Py—芘; TeMPy—四甲基芘; CH—蒾; TeMCH—四甲基蒾; BFL—苯并荧蒹; TeMBFL—四甲基苯并荧蒹; BPy—苯并芘; TeMBPy—四甲基苯并芘。

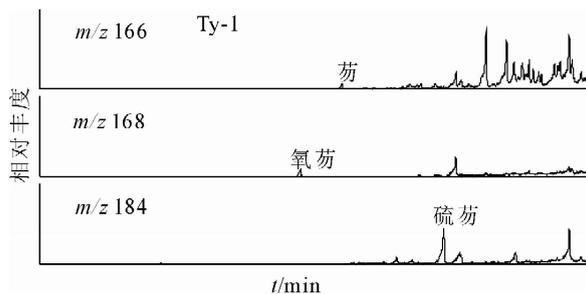


图6 m/z 166、m/z 168 和 m/z 184 质量色谱图

Fig. 6 The mass chromatograms of m/z 166, m/z 168 and m/z 184

在所研究样品的芳烃馏分中同时检测出 C₃₁-16-one、C₃₃-16-one 和 C₃₅-18-one 长链中位酮化合物。在沉积有机物中一般均可检测到脂肪酮,其主要为 2 位脂肪酮系列化合物。有的样品中也可检测到 3 位、4 位、5 位和 6 位等脂肪酮系列,如在柴达木盆地涩北气田的烃源岩中检测到非常丰富的 2~6 位脂肪

酮^[16]。但是 C₃₁-16-one、C₃₃-16-one 和 C₃₅-18-one 长链中位酮在一般地质样品很难检测出。Boon 等^[26]在对沃尔维斯湾的矽藻土的研究中发现了一系列中位酮系列化合物。Cranwell^[27]也报道了此类化合物。Evershed 等^[28]和 Raven 等^[29]认为 C₃₁-16-one、C₃₃-16-one 和 C₃₅-18-one 长链中位酮主要来源于脂肪酸的金属盐,而脂肪酸盐是脂肪酸与金属离子的反应产物。

在地层中,众多的 Ga²⁺ 和 Mg²⁺ 均为二价正离子,其与脂肪酸形成盐以二聚体形式存在^[30]。在热作用下,以 α-断裂为主,生成 C₃₁-16-one、C₃₃-16(18)-one 和 C₃₅-18-one 长链中位酮系列。

地质样品中一般棕榈酸钙量大于硬脂酸钙,所以热演化产品中以 C₃₁-16-one 相对丰度最高为特征。由于长链中位酮(C₃₁~C₃₅)是脂肪酸盐热演化过程的特殊产物,且在其热演化的全过程(低演化→中等演化→高演化)中均有该类化合物,尤其在非碳酸盐岩的烃源岩中未检测出该类化合物。因此长链中位酮可能作为碳酸盐岩中是否存在脂肪酸盐的特征生物标志物。

综上所述,塔里木盆地海相碳酸盐岩芳烃馏分中主要是 3~6 个芳核组成的稠环芳烃。由此表明,这些烃源岩经历过强烈的环化-芳构化过程属于高成熟有机质特征。稠环芳烃的去甲基化指数均表明这些稠环芳烃经历过异常强烈的去甲基化过程,从而有利于以甲烷为主的气态烃的生成。因此,稠环芳烃的去甲基化效应是该地区天然气形成的一个重要特征。同时检测到 C₃₁-16-one、C₃₃-16(18)-one 和 C₃₅-18-one 长链中位酮特殊生物标志化合物。由这些长链中位酮的形成机理看,认为这些长链中位酮可能是有机酸盐存在的特征生物标识化合物。

4 结语

从塔里木盆地海相碳酸盐岩(寒武系和奥陶系)的氯仿沥青“A”的饱和烃的 m/z 191 特来看,所研究的样品演化程度较高;芳烃馏分中检测出相对丰度异常高的茈萘、芘、苯并茈萘和苯并芘等化合物,也说明了所研究样品的有机质发生了强烈的环化-芳构化过程,其有机质属于高成熟阶段。

从样品的饱和烃和芳烃的分布特征来看,样品 Ty-2、Ty-3、Ty-5、Ty-6、Ty-8 和 Ty-9 有非常丰富的水生生物输入,符合研究样品为海相碳酸盐岩的特征。而样品 Ty-1、Ty-7 和 Ty-10 有丰富的水生生物输入,也有少量的陆源物质的贡献,这可能是样品的成岩后期有陆源物质输入。

在台地相沉积岩(Ty-5、Ty-6、Ty-7、Ty-9 和 Ty-10)中检测出丰富的 S_8 单质。以及所研究样品的 Pr/Ph 均小于 1(样品 Ty-6 的该值为 1.076)和在芳烃馏分中检测出的硫芴,说明了这些样品的成烃古环境为含硫的深水还原环境。

异常高的 $C_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ 异构化参数和 25-降藿烷检测出,表明样品有机质经历过细菌微生物的较强烈的作用,亦反映研究样品的成烃古环境细菌微生物发育。

在芳烃馏分中检测出丰富的 3 个芳核以上的稠环芳烃,说明这些烃源岩经历过强烈的环化-芳构化过程。同时研究样品均经历了强烈的去甲基化过程,从而有利于以甲烷为主的气态烃的生成。在芳烃馏分中还检测到 $C_{31}-16-one$ 、 $C_{33}-16(18)-one$ 和 $C_{35}-18-one$ 长链中位酮特殊生物标志化合物,认为这些长链中位酮可能有机酸盐存在的特征生物标识化合物。

5 参考文献

[1] 付碧宏. 碳酸盐岩的反射光谱特征的研究及应用[J]. 岩矿测试,1996,15(3):207-209.

[2] 胡见义. 海相石油地质综述[J]. 海相石油地质,1996,2(1):1-5.

[3] 周荔青,张淮. 中国海相残留盆地油气成藏系统特征[J]. 石油实验地质,2002,24(6):483-489.

[4] 窦立荣,王一刚. 中国古生界海相碳酸盐岩油气藏的形成与分布[J]. 石油实验地质,2003,25(5):419-425.

[5] 孙龙德. 塔里木盆地海相碳酸盐岩与油气[J]. 海相油气地质,2007,12(4):10-15.

[6] 陈践发,张水昌,孙省利,吴庆余. 海相碳酸盐岩优质烃源岩发育的主要影响因素[J]. 地质学报,2006,80(3):467-472.

[7] 许效松,刘宝珺,牟传龙,汪正江,丘东洲. 中国中西部海相盆地分析与油气资源[M]. 北京:地质出版社,2004:41-42.

[8] 黄第藩,李晋超. 利用气相色谱资料探讨几种成油生源构成[J]. 石油与天然气地质,1982,3(3):251-259.

[9] Yen T F. Genesis and degradation of petroleum hydrocarbons in marine environments [C] // Church T N, eds. Marine chemistry in the Coastal Environment. Washington: A C S Symposium Series 18, 1975:237-241.

[10] 彭林,曾凡刚,陈名棵,刘裕明. 太原市大气总悬浮颗粒物中正构烷烃和多环芳烃空间分布及来源分析[J]. 岩矿测试,2003,22(3):206-210.

[11] 朱扬明,苏爱国,梁狄刚,程克明,翁焕新,彭德华. 柴达木盆地咸湖相生油岩正构烷烃分布特征及其成因[J]. 地球化学,2003,32(2):117-123.

[12] 王国仓,张晓宝,孟仟祥,房媛,胡慧瑜,孙敏卓,徐茵. 低熟烃源岩有机质在微生物作用下的地球化学特征[J]. 天然气地球科学,2009,22(5):768-773.

[13] 张敏,王东良,朱翠山,赵红静. 冀中坳陷苏桥一文安油气田混源油定量识别模式研究(一):原油成因分类及地球化学特征[J]. 天然气地球科学,2004,15(2):115-119.

[14] Peter E K, Moldowan M J. 生物标记化合物指南——古代沉积物和石油中分子化石的解释[M]. 姜乃煌,张水昌,林永汉,译. 北京:石油工业出版社,1995:105-107.

[15] 孟仟祥,房媛,徐永昌,沈平. 柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志化合物特征及其地球化学意义[J]. 沉积学报,2004,22(4):729-736.

[16] 王作栋,陶明信,孟仟祥,李中平,王晓锋,王志勇,杜宏宇. 吐哈盆地烃源岩研究进展与低演化油气的形成[J]. 天然气地球科学,2008,19(6):754-760.

[17] 谢增业,李剑,李志生,熊永强,王春怡,郝翠果,韩中喜. 四川盆地飞仙关组气藏硫化氢成因及其依据[J]. 沉积学报,2008,26(2):314-323.

[18] 王桂芝. 分光光度法测定矿石和土壤中单质硫[J]. 冶金分析,1998,18(3):52-53.

[19] 谢增业,李剑,李志生,熊永强,王春怡,郝翠果,韩中喜. 四川盆地飞仙关组气藏硫化氢成因及其依据[J]. 沉积学报,2008,26(2):314-323.

[20] 杨少勇,曹剑,刘云田,胡凯,边立曾,汪立群,陈琰. 柴达木盆地北侏罗系两类不同有机质丰度泥岩的生物标志物特[J]. 沉积学报,2008,26(4):688-696.

[21] 马安来,金之钧,张水昌,王毅. 塔里木盆地寒武-奥陶系烃源岩的分子地球化学特征[J]. 地球化学,2006,35(6):593-601.

[22] 张水昌,龚再升,梁狄刚,吴克强,汪建蓉,宋孚庆,网培荣,王汇彤,何忠华. 珠江口盆地东部油气系统地球化学—I:油组划分、油源对比及混源油确定[J]. 沉积学报,2004,22(Z1):15-26.

- [23] Gordana D, Branimit J. The diagenesis of plant lipids during the formation of the Krepoljin Coal Basin (Serbia)-using multivariate statistical analysis in the saturated biomarkers[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(6): 1168 - 1178.
- [24] 孙敏卓, 孟仟祥, 房嬛, 王国仓, 黄湘波, 王作栋, 徐茵. 柴达木盆地涩北 1 井钙质泥岩饱和烃微生物作用的地球化学意义[J]. *沉积学报*, 2009, 27(1): 186 - 190.
- [25] 王传远, 段毅, 杜建国. 鄂尔多斯盆地西峰油田原油芳烃地球化学研究[J]. *地球学报*, 2009, 29(5): 613 - 618.
- [26] Boon J J, de Leeuw W J. The analysis of wax esters, very long mid-chain ketones and sterol ethers isolated from walvis bay diatomaceous ooze [J]. *Marine Chemistry*, 1997, 7(2): 117 - 132.
- [27] Cranwell P A. Alkyl esters, mid chain ketones and fatty acids in late glacial and postglacial lacustrine sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 115 - 124.
- [28] Evershed R P, Stott A W, Raven A. Formation of long-chain ketones in ancient pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids [J]. *Tetrahedron Letters*, 1995, 36(48): 8875 - 8878.
- [29] Raven A M, Bergen P F, Stott A W. Formation of long-chain ketones in archaeological pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40 - 41: 267 - 285.
- [30] 周世新, 夏燕青, 罗斌杰, 程学惠, 崔明中, 李原, 王春江. 脂肪酸盐生烃热模拟研究及其意义[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 118 - 120.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告

《分析测试学报》2012 年征定启事

国内刊号: CN 44 - 1318/TH

邮发代号: 46 - 104

国际刊名代码 CODEN: FCXEXS

国际标准刊号: ISSN 1004 - 4957

国外代号: BM 6013

广告经营许可证: 440000100186

《分析测试学报》是由中国分析测试协会、中国广州分析测试中心共同主办的全国性学术刊物, 中文核心期刊。刊登质谱学、光谱学、色谱学、波谱学、电化学、电子显微学等方面的分析测试新理论、新方法、新技术的研究成果, 介绍新仪器装置及在生物、医药、化学化工、商检、食品检验等方面实用性强的实验技术。适合科研院所、高等院校、检测机构、医药、卫生以及厂矿企业分析测试工作和管理人员阅读。

经过多年的发展, 本刊已成为国内知名的化学类核心期刊。2006 年, 影响因子在全国分析学科刊物排名中列第 1 名, 被引频次每年递增约 30%, 稿源丰富, 基金论文比超过 70%。近几年, 本刊刊发的论文被 CA(美国化学文摘) 收录率达 94%, 2006 年引文频次在 CA 千种表中国部分中列第 38 名, 并被国际上其它知名的数据库如日本科技文献速报、俄罗斯文摘、英国分析文摘(AA)、《质谱公报》等收录。在《中文核心期刊要目总览》2008 年版的化学类期刊列第 10 位; 进入由全国 8000 种期刊遴选出的 500 种科技期刊组成的“中国科技期刊精品数据库”; 中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED) 统计刊源; 中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊); 《中国科学引文数据库》来源期刊; 中国期刊全文数据库(CJFD) 收录期刊; 《中国核心期刊(遴选) 数据库》收录; 《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊; 《中国期刊网》全文收录期刊; 《中国学术期刊文摘(中、英文版)》收录为源期刊等。

本刊为月刊, 国内外公开发行人。大 16 开, 单价: 12.00 元/册, 全年 144 元。请在全国各地邮局订阅。未在邮局订到者可直接向本编辑部补订。

补订办法: 请从邮局汇款至 广州市先烈中路 100 号《分析测试学报》编辑部 (邮编 510070)

写明订户单位、详细地址、邮编、收刊人姓名及补订份数(全年或某期)。

电 话: (020) 87684776 或 37656606

E-mail: fxcspb@china.com

网 址: http://www.fxcspb.com (可在线投稿)