

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

烃源岩中芳构化乔木烷/蕨烷系列化合物的检测与意义

侯读杰 包建平

(江汉石油学院,湖北荆州,434102)

张传林

(江苏石油管理局勘探处,江都,225261)

内容提要 笔者在苏北盆地洪泽凹陷沉积物 and 新疆三塘湖盆地泥岩中检测到了相对丰富的芳构化乔木烷/蕨烷系列化合物,发现该类化合物广泛分布于我国东部、西部淡水—咸水沉积的烃源岩中,该类化合物分布的广泛性说明此类化合物的生源母质较为普遍。根据洪泽凹陷烃源岩中的B环芳构化乔木烷/蕨烷的产出特征,笔者推测它们可能主要与细菌生源有关。

关键词 芳构化乔木烷/蕨烷 沉积环境 生源

乔木烷与蕨烷属于一类具有相近骨架结构的五环三萜类化合物。它们的前身物乔木-9(11)-烯-3 β -醇及蕨-9(11)-烯-3 β -醇常被作为陆源高等植物的标志物^[1~3]。但同时在一些细菌中也检测到了蕨烯类化合物^[4]。因而,对于该系列化合物在沉积体系中的生源意义尚未完全清楚。也正是基于此原因,该系列化合物的研究在近20年来很少被问津^[5]。然而,近些年来,一类新的芳构化乔木烷/蕨烷系列化合物在沉积物中被分离和鉴定,引起广大地球化学工作者的兴趣^[6,7]。笔者在苏北盆地洪泽凹陷沉积物 and 新疆三塘湖盆地泥岩中检测到了相对丰富的芳构化乔木烷/蕨烷系列化合物,现结合泥岩的其他特征和文献资料对该化合物产出的地质与地球化学意义进行简要的剖析和讨论。

1 样品分析和实验条件

样品取自苏北盆地洪泽凹陷下第三系阜宁组泥岩 and 新疆三塘湖盆地中央拗陷区汉水泉凹陷塘参3井石炭系泥岩。

洪泽凹陷位于苏北盆地西端,在江苏省境内有3个次凹,即管镇次凹、顺河次凹和程河次凹,面积约1600 km²。洪泽凹陷内部的构造分割性致使顺河次凹与管镇次凹具有完全不同的沉积特征。顺河次凹属于封闭的盐湖环境,以膏盐和芒硝沉积为特征,而管镇次凹则为咸水—半咸水环境沉积特征,以砂泥岩沉积为特征。由于差异沉降作用,阜二期和阜三期,管镇次凹水体较浅,且沉积了一套红色的砂泥岩地层。至阜四期湖盆扩张,水体加深,暗色的深湖相泥岩发育,成为管镇次凹主要生油岩系。样品即取自顺河次凹和管镇次凹泥岩。

三塘湖盆地位于新疆维吾尔自治区东北,盆地走向与周围山系延伸方向基本一致,呈北西—南东向展布,三塘湖盆地东西长约500 km,南北宽约50 km。根据构造特征,可将其划分为东北冲断褶皱系、西南冲断褶皱系和中央拗陷区。盆地中地层较全,广泛分布中、新生代地层。中、上石炭统在盆地周缘分布广泛,主要为一套海陆交互的正常碎屑岩和火山岩、火山碎屑

注:本文得到中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点试验室的资助(编号 OGL-9602)。

本文1998年7月收到,1999年2月改回,周健编辑。

岩,盆地内仅塘参3井钻遇该套地层,为一套绿灰、灰色玄武岩与灰、绿灰色安山岩不等厚互层,顶部为40 m的黑灰、深灰色泥岩夹凝灰岩、碳质泥岩和薄煤层。

岩样粉碎至20~40目,根据缩分法取部分岩样制成全岩光片,进行有机岩石学分析,而后,将余样粉碎至100目,用氯仿进行抽提,将抽提物试剂蒸干,用石油醚沉淀出沥青质。然后,采用常规的硅胶和氧化铝色层,分别用石油醚(或正己烷),二氯甲烷和石油醚(2:1),无水乙醇和氯仿作为洗脱剂分离出饱和烃、芳烃、非烃馏分^[8]。得到的饱和烃和芳烃馏分分别在Finnigan MAT TSQ 45型GC/MS上进行分析。色谱柱为SE-54石英弹性毛细管柱(30 m×0.25 mm i. d.),分流比20:1。饱和烃的升温程序为:始温100℃,恒温2 min,以4℃/min的升温速率升至300℃,恒温30 min。质谱条件:离子源显示温度180℃,电离能量70 eV,接口炉温275℃。质量扫描范围50~550。

2 结果与讨论

2.1 化合物鉴定

由于本系列化合物为单芳化合物,其化合物极性介于饱和烃和芳烃之间。根据族组分国家计量分析标准,单芳系列化合物主要出现在饱和烃馏分中,芳烃馏分中以微量存在。

B环芳构化的四环萜烷和四环萜烯 B环芳构化的四环萜烷(峰1)和四环萜烯化合物

(峰2)是低熟源岩中常见的化合物(图1),1号化合物基峰213,分子量310;2号化合物基峰313,分子量328(图2)。它们的质谱有一个相同的特征,即均具有3对特征碎片峰,M-97(1号峰213,2号峰231)、M-85(1号峰225,2号峰243)和M-71(1号峰239,2号峰257)。但值得注意的是,M-97和M-85的丰度较高,而M-71号峰强度很低。它们均属于乔木烷/蕨烷脱去E环的产物。

B环芳构化的乔木烷/蕨烷 由于其化合物的极性较小,常常出现在饱和烃馏分中,

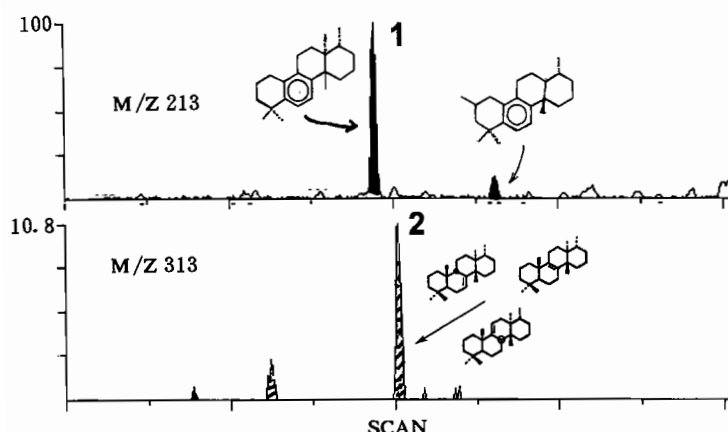


图1 洪泽凹陷ZC1井1094.4 m泥岩中检测到的B环芳构化四环萜烷(峰1)及四环萜烯(峰2)

Fig. 1 The ring-B aromatized tetracyclic triterpane (peak 1) and triterpenes (peak 2) in mudstones of the Hongze sag, Subei basin

该系列化合物出现在 nC_{27} — nC_{32} 内(图3)。其质谱图比较特殊,最明显的质谱特征是具有3个较强的质谱碎片离子MZ213、MZ225、MZ239(图2)。这种质谱特征说明化合物的B环与C环存在不饱和烯键,且在C13、C14位上存在角甲基。该类化合物另外一个显著的特征是存在着较强的M-15峰和分子离子。 C_{26} — C_{29} B环芳构化乔木烷/蕨烷的分子离子分别为350、364、378、392。

2.2 化合物的成因与地质意义

Hauke等^[7]在意大利三叠系黑色泥岩中,检测到了较高丰度的B环芳构化的乔木烷/蕨

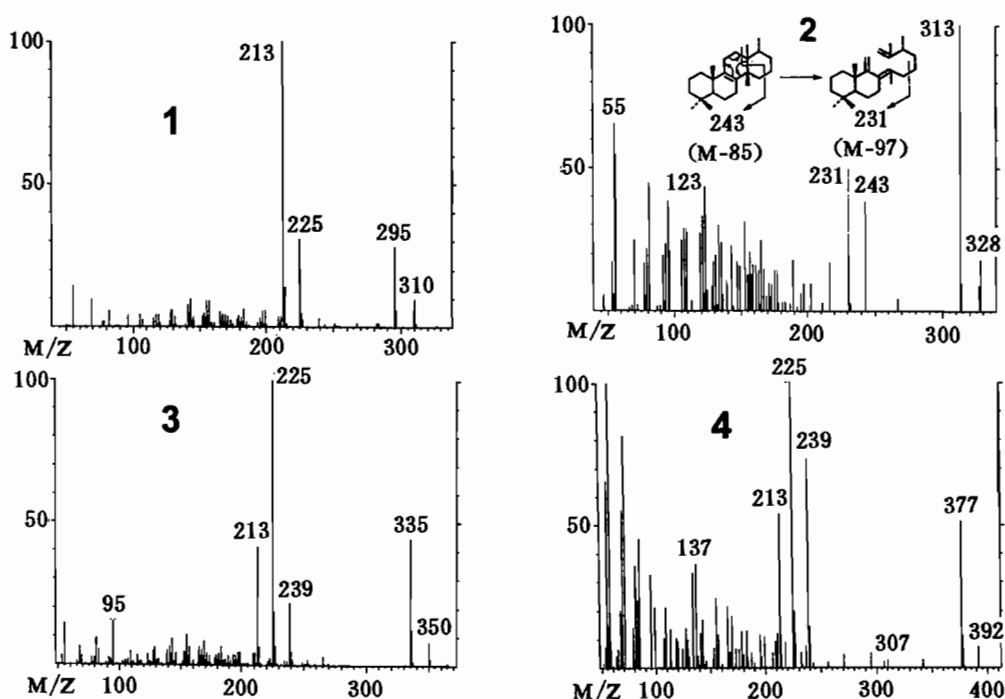


图2 样品中部分B环芳构化的乔木烷/蕨烷化合物的质谱图

Fig. 2 Mass spectra of some ring-B monoaromatic fernane/arborane-derivatives occurring in the samples

图中的1、2、3、4为化合物峰号,其结构式见图1、3

The structural formula of compounds 1, 2, 3, 4 as in figs. 1, 3

烷。根据笔者近些年对我国陆相沉积烃源岩的研究,发现该类化合物广泛分布于我国东部、西部(图4)淡水—咸水沉积的烃源岩中,该类化合物分布的广泛性说明此类化合物的生源母质较为广泛。但在局限水体环境如洪泽凹陷第三系该类化合物丰度较高(图3)。

乔木烷/蕨烷骨架化合物在自然界中常发现存在于陆源植物如 Gramineae、Rutaceae、Ru-

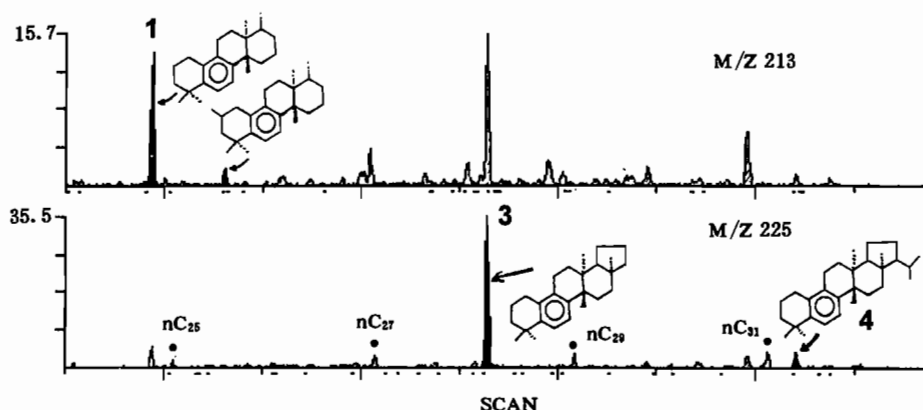


图3 洪泽凹陷ZC1井1094.4 m泥岩中检测到的B环芳构化蕨烷

Fig. 3 B-ring aromatized triterpane in Eocene mudstones of the Hongze sag, Subei basin

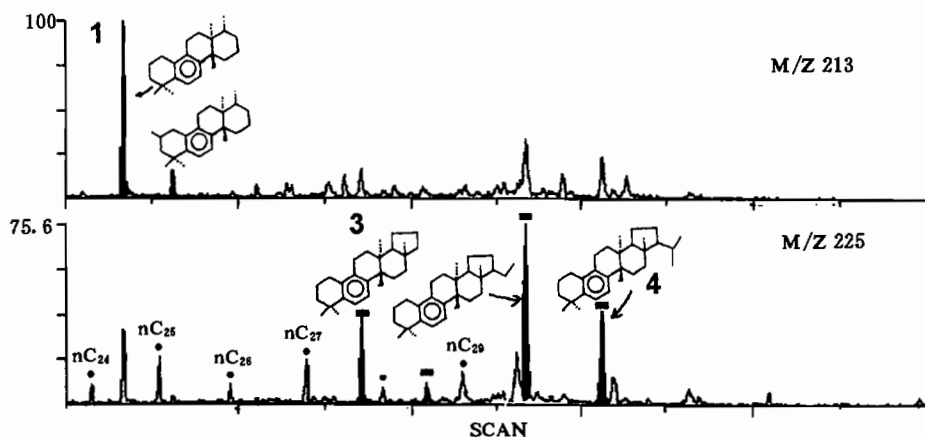


图 4 新疆三塘湖盆地 TC3 井 3122 m 石炭系泥岩中检测到的 B 环芳构化萜烷

Fig. 4 The ring-B aromatized triterpane in Carboniferous mudstone of the Santanghu basin, Xinjiang

biaceae 中,因而人们常常把它作为陆源高等植物的标志物,但考虑到此类化合物的广泛分布性及在沉积物中丰度特征,它们也被认为来源于细菌生源。Hauke 等^[7]对意大利三叠系样品中 B 环单芳乔木烷/蕨烷化合物(C_{26} , C_{28})测得单体烃碳同位素分别为 -33.2‰ 和 -33.1‰ , 而该样品中的苯并藿烷的为 $-32.4\text{‰} \sim -33.4\text{‰}$, 这表明它们可能具有相同的生源母质,即均可能与细菌有关。 C_{29} B 环单芳乔木烷/蕨烷化合物单体烃碳同位素为 -31.3‰ , 虽为细菌成因,但与 C_{26} 和 C_{28} 的成因则有所不同,可能与 C_{30} 藿烯的重排加氢有关^[6,7]。然而,对此也有不同的观点,Viler 等通过对产生的芳构化乔木烷/蕨烷煤系的地层孢粉学研究,则倾向于它们来源于高等植物。他认为乔木烷/蕨烷的前身物异乔木醇、C3-含氧三萜烯类要求分子氧,至今未在原核生物中监测出,主要出现在高等植物中^[9]。根据洪泽凹陷烃源岩中的 B 环芳构化乔木烷/蕨烷主要出现在顺河次凹斜坡带上的郑场 1 井和顺 1 井阜三段,该段源岩的有机质类型较好,腐泥组含量高,细菌生源输入较多,笔者推测可能主要与细菌生源有关。但总体来说,国际上对此类化合物的生源尚不完全清楚, B 环芳构化乔木烷/蕨烷的准确生源尚难定论。

同时,值得注意的是,两个地区的源岩中的 B 环芳构化乔木烷/蕨烷分布差异较大,在洪泽凹陷的半咸水泥岩中,以 C_{26} B 环芳构化乔木烷/蕨烷丰度相对最高, C_{29} 丰度极低。而在三塘湖盆地泥岩中则以 C_{28} 丰度最高。且有相当量的 C_{26} 和 C_{29} B 环芳构化乔木烷/蕨烷。这说明它们的分布可能与沉积一成岩环境有关。

参 考 文 献

- 1 Ohmoto T, Ikuse M. Triterpenoids of the gramineae. *Phytochem*, 1970, 9: 2137~2148.
- 2 Albrecht P, Ourisson G. Triterpene alcohol isolation from oil shale. *Science*, 1969, 163: 1192~1193.
- 3 Gonzalez A G, Barrera J B, Rodriguez P, Elsa M. Chemical constituents of the lichen cladonia macaronesica. *Z. Naturforsch*, 1991, 46: 12~18.
- 4 Howard D L, Simoneit B R T, Chapman D J. Triterpenoids from lipids of *Rhizodomicolium vanniellii* Arch. *Microbiol.*, 1984, 137: 200~204.
- 5 Philp R P 著. 化石燃料生物标志物—应用与谱图. 傅家谟, 盛国英译. 北京: 科学出版社, 1987. 268.
- 6 Hauke V, Graff R, Wehrung P, Trendel J M, Albrecht P, Shwark L, Keely B J, Peakman T M. Novel triterpene-derived

- hydrocarbons of arborane/fernane series in sediments. Part I. Tetrahedron, 1992, 48: 3915~3924.
- 7 Hauke V, Graff R, Wehrung P, Trendel J M, Albrecht P, Riva A, Hopfgartner G, Gulacar F O, Buchs A, Eakin P A. Novel triterpene-derived hydrocarbons of the arborane/fernane series in sediments; Part II. Geochim. Cosmochim. Acta, 1992, 56: 3595~3602.
- 8 侯读杰, 王铁冠著. 陆相油气地球化学研究. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995. 59~84.
- 9 Vilex M, Hagemann H W, Puttmann W. Aromatized arborane/fernane hydrocarbons as molecular indicators of floral changes in upper Carboniferous/Lower Permian strata of the Saar-Nahe Basin, southwestern Germany. Geochim. Cosmochim. Acta, 1994, 58: 4689~4702.

Detection and Significance of Aromatic Arborane/Fernane Series in Hydrocarbon Source Rocks

Hou Dujie, Bao Jianping

(Jiangnan Petroleum University, Jingzhou, Hubei, 434102)

Zhang Chuanlin

(Jiangsu Petroleum Administration Bureau, Jiangdu, Jiangsu, 225261)

Abstract

The relatively high abundance of the aromatic arborane/fernane series has been detected in sediments of the Hongze sag of the Subei basin, and mudstone of the Santanghu basin in Xinjiang, China. The source rocks of the Hongze sag occur in a brackish-saline environment, while those of the Santanghu basin in a fresh-water environment. These series of compounds are found to be widely distributed in the eastern and western parts of China. This may imply that the source material for these compounds are widespread. Based on the characteristics of aromatic arborane/fernane in source rocks of the Hongze sag, the authors found that they mainly occur in the source rocks of excellent organic matter type and postulate that these series of compounds might be related to microbe source input.

Key words: aromatic arborane/fernane; sedimentary environment; source input

作者简介

侯读杰,男,1964年生。1984年毕业于江汉石油学院石油地质专业,1987年在江汉石油学院获硕士学位,1998年在石油大学(北京)煤田、油气地质与勘探专业获工学博士学位。现任江汉石油学院地球化学研究中心主任,副教授,从事石油地质和石油地球化学研究。通讯地址:434102,湖北荆州江汉石油学院地球化学研究中心,E-mail:houdujie@jz.hb.cninfo.net。