

芳基类异戊二烯生标在指相上的应用

李振西¹ 范璞¹ 李景贵¹ 曾凡刚²

1(中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000) 2(北京大学地质系 北京 100871)

摘要 芳基类异戊二烯化合物被认为是高盐和强还原沉积环境中沉积有机质芳烃馏分中的特征性生物标志物。本文在对采自我国三个典型陆相油气盆地的 33 个原油和生油岩样品芳烃馏分中的生物标志化合物进行了详细研究的基础上,着重讨论了鄂尔多斯盆地中生界—原油样品中芳基类异戊二烯系列化合物的检出及其在指相上的地球化学意义,指出该系列化合物还可指示微咸水和还原的沉积环境。

关键词 芳基类异戊二烯 芳烃 沉积相 鄂尔多斯盆地

第一作者简介 李振西 男 44 岁 副研究员 有机地球化学

芳基类异戊二烯化合物被普遍认为是烃源岩和原油芳烃馏分中指示烃类热演化程度和沉积相的特征性生物标志化合物。这类化合物通常由数量不等的烷烃取代基(主要为 CH_3)、苯基(芳核)和一条与苯基相连的长烷基链三大部分组成。在色质分析中,其特征离子碎片为 m/z 91 m/z 105 m/z 133 等,以及由于 McLafferty 重排效应而产生的偶质量数碎片 m/z 92 m/z 106 m/z 134 等。前人的研究已证明:芳基类异戊二烯系列化合物的前身物很可能是广泛分布于高盐、强还原沉积环境中的绿硫细菌体内的芳构化类胡萝卜素。因此,这类生物标志化合物在前人报道中均发现于高盐、强还原的沉积环境,这是由于绿硫细菌是一种硫酸还原菌。通常高盐、强还原的沉积条件有利于绿硫细菌的光合成的缘故^[5,8,9]。

1 地质背景及样品

鄂尔多斯盆地是以中生代地层为主体的大型陆相碎屑岩沉积的克拉通拗陷盆地,它位于华北地台的西缘,总面积约为 25 万平方公里。盆地的基底为一稳定的大型台地。海西运动后随着华北地台的解体开始形成内陆湖盆,至晚三叠世发育成为一个大型的淡水湖泊。随后受印支运动的影响,盆地逐渐抬升,在早侏罗世出现了大面积的沼泽,至晚侏罗世,由于盆地的持续抬升而进入了大面积的剥蚀阶段。

从晚三叠世到中侏罗世,盆地中沉积了厚逾千米的富含大量有机质的黑色泥岩和页岩,为鄂尔多斯盆地中生代油气的生成奠定了雄厚的物质基础。本文着重讨论的一个原油样品即采自鄂尔多斯盆地马岭油田的庆-15 井,其源岩可能是中生界延长组的长 6 泥岩。其它用于进行对比研究的样品则采自该盆地中生界油组的其它层段以及具微咸水沉积环境的柴达木盆地第三系的干柴沟油组和具高盐沉积环境的江汉盆地第三系潜江油组。

2 实验条件

所采岩样经过常规的氯仿抽提获得沥青“A”组分,与原油样品一道分别经过氧化铝-硅胶(1:8)色层柱的分离(50 cm \times 12 mm),用 120 ml 正己烷洗出饱和烃馏分后,用相同量的苯洗出芳烃馏分,经加热浓缩后最终获得用于色质分析的芳烃馏分。色质分析是在 HP5890A 色谱仪和 HP5988A 四级矩有机分析质谱仪上完成的。色谱柱为 SE-54 弹性石英毛细柱(50 m \times 0.32 mm),载气为高纯氮,流速 20 cm/s,柱温以 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 80 $^{\circ}\text{C}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,然后再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$ 。质谱为 EI 源,电离能 70 eV。质谱分析采用选择离子检测(SID)和全扫描(FS)两种技术,对所获质量色谱图上的峰群采用质谱棒图与参考保留时间和文献报道相结合的方法予以鉴定。

3 结果与讨论

从庆-15井原油芳烃馏分中检出了系列十分完整、丰度较高的芳基类异戊二烯化合物,其特征碎片离子峰计有 m/z 91 m/z 105 m/z 119 m/z 133 m/z 147 m/z 161和 m/z 175等七个系列(图 1),此外

还检出了与 m/z 91和 m/z 105相对应的偶碳数碎片离子峰 m/z 92和 m/z 106 图 2为 m/z 91和 m/z 92特征离子碎片的质量色谱图,由此图可以看出其碳数分布范围为 $C_{13} \sim C_{35}$,分布形态呈偶碳优势,这与咸水或高盐环境原油正构烷烃的碳数分布特征颇为相似,而与同一盆地其它淡水原油正构烃的碳

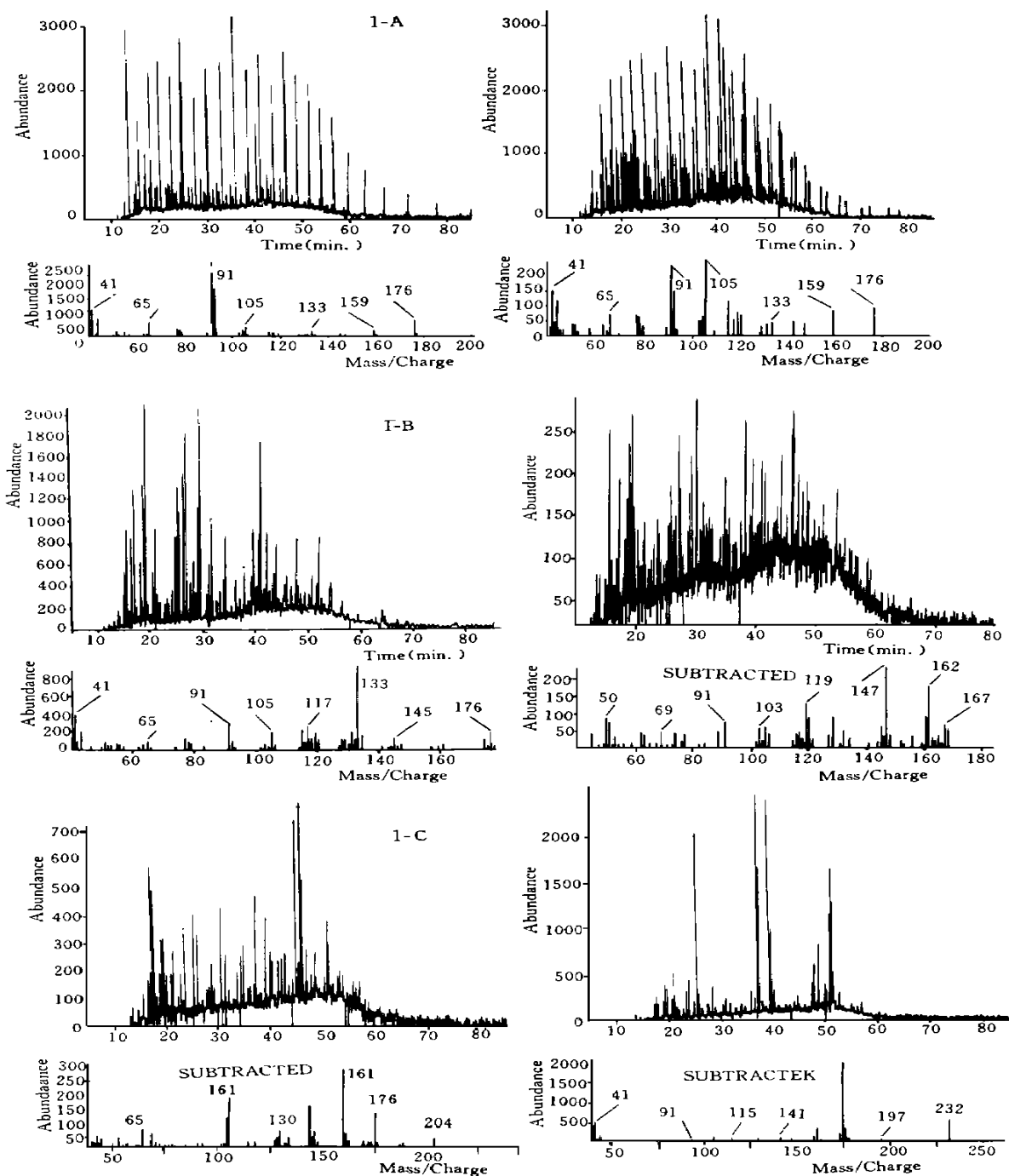


图 1 鄂尔多斯盆地庆-15井原油中芳基类异戊二烯化合物部分质量色谱图及质谱图

Fig. 1 Some mass chromatograms and corresponding mass spectra of aryl isoprenoids detected out from the Qing-15 well crude oil of Ordos Basin

数分布形态相差较大^[3]。如前所述,芳烃类戊二烯化合物是高盐和强还原沉积环境的特征性生物标志化合物。在前人研究中,检出此类生物标志化合物的沉积环境均为海相强还原环境^[1,7,8,9]。从鄂尔多斯盆地中生界庆-15井原油中发现了较丰富的芳烃类异戊二烯,说明此类化合物的指相意义不再仅仅局限于高盐、强还原的沉积环境。

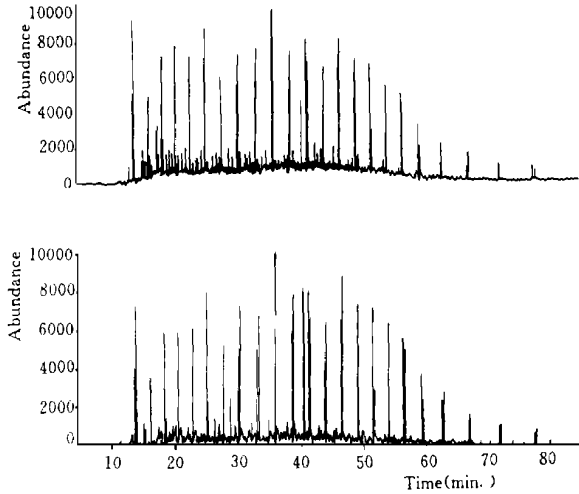


图 2 庆-15井原油 m/z 91 和 m/z 92 质量色谱图
Fig. 2 m/z 91 and m/z 92 Mass chromatograms of the Qing-15 well crude oil

众所周知,鄂尔多斯盆地中生界地层的沉积环境总体上是淡水湖泊相,延长组为该盆地中生界地层中的主要生油层段。其沉积相依据湖盆的演化过程可划分为五段,自下而上依次可分为平原河流相、浅湖相、半深湖—浅湖相、河流相和湖沼相。由于该盆地在三叠统延长组沉积期经历了湖盆从产生、发展到消亡的较为完整的演化过程,因此,从大范围上来讲这一阶段的湖泊仍是一个淡水湖盆,但也不排除湖盆在漫长的演化过程中局部水体由于湖盆的收缩而咸化的可能性。据宋国初等人^[4]的研究:晚三叠世长₁₀—长₈油层组时,湖盆始终处于下沉状态,到长₇油层组时湖盆水体达到最大深度,为湖泊发展的鼎盛时期。长₆时湖盆开始收缩,下沉作用减缓,沉积补偿大于沉降速率,使湖盆进入了三角洲的主要建设期,尤其是在盆地的西缘和南部原来的水下扇逐渐演变成扇三角洲并明显向湖心推进。此时,水域面积与长₇湖盆的鼎盛期相比缩小了近 60%。到

了长₄油层组期,湖盆经历了一次总体退缩过程中的湖侵事件,长₆期的许多大型三角洲出现了平原化和沼泽化,在三角洲前缘砂体上沉积了大面积的沼泽相泥岩^[4]。同时沉积岩石学的研究也证明:依照沉积物暗色泥岩中铁的还原系数(K)的划分,延长组第一至第四段一般为 0.23~0.27,属弱还原环境,但第三段长₇油组中近 60 米的生油岩其还原系数却大于 0.32,这已属还原环境。此外,泥岩中 CI 的含量也反映出在此段附近古湖盆的水体自下而上呈逐渐咸化的趋势,至第三段底部和第四段出现了两个较高值的异常带,其含量分别为 0.06% 和 0.08%,这些数值已属微咸水沉积环境的范围了。至第五段后水体开始再次淡化,泥岩中 CI 的含量仅为 0.06%~0.03%^[2]。综上所述,可见陕甘宁盆地中生界延长组某些层段的局部沉积条件应为微咸水的还原环境。

当然,就根据目前进行的平行分析的该盆地中其它源岩和原油芳烃的色-质参数而言,这种水体咸化的现象尚不具普遍性。因为,本研究所涉及的该盆地中的其它样品中均未检出芳基类异戊二烯化合物,同时庆-15井原油芳烃的多项地球化学参数也与该盆地其它样品的参数明显不同。譬如,在对其它采自不同沉积环境原油芳烃馏分分析的基础上,通过对庆-15井原油芳烃的总离子流色谱质图与其它几个代表不同沉积环境、较为典型样品的总离子流色谱图的比较(图 3),可以看出庆-15井原油在芳烃化合物各组分的分布特征上与采自该盆地的其它淡水环境原油样品存在着较大的差别,而与采自柴达木盆地和江汉盆地咸水和高盐环境的原油样品比较接近,即芳烃组分的丰度在总离子流图上呈前低后高的双峰形态分布,三芳甾烷化合物的含量要远远大于其它的芳烃组分。这种三芳甾类化合物在总离子流图上占优势的分布形态被认为是海相和高盐—咸水环境原油的特征之一^[4]。再如,硫芴(二苯并噻吩)类系列化合物是一种常见的咸水还原环境的特征性生物标志化合物,其丰度可以作为一个良好的指相地球化学参数。庆-15井原油芳烃馏分中硫芴在三芴系列化合物的相对含量中占有明显的优势,达 54.5%,而芴和氧芴分别仅占三芴系列化合物总量的 24.3% 和 21.2%。经统计本次研究所涉及的鄂尔多斯盆地其它 9 个淡水原油样品三芴系列化合物的平均相对含量分别是:硫芴 31.1%、芴 38.8%、氧芴 30.1%;柴达木盆地 9 个图 3 图 4,咸

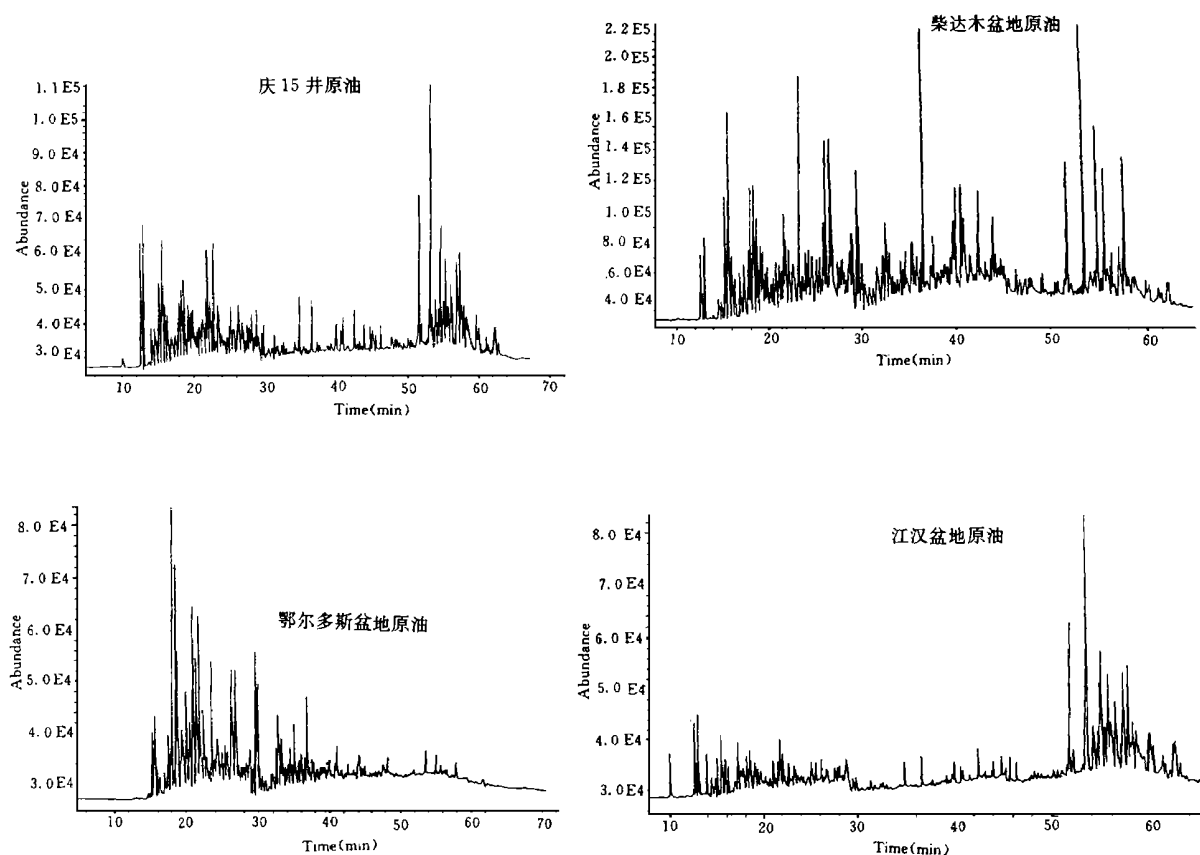


图 3 庆 15 井原油芳烃总离子流图与不同沉积盆地中典型原油芳烃总离子流图的对比

Fig. 3 Correlation of the aromatic TIC of the Qing-15 well oil with other typical aromatic TICs of crude oils from different sedimentary basins

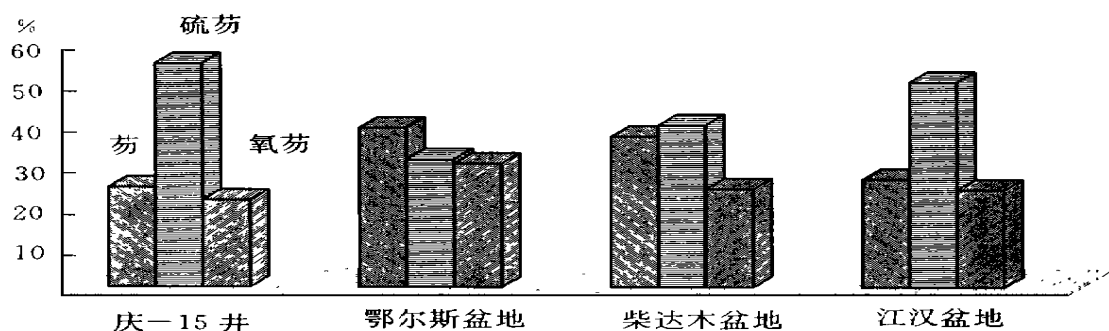


图 4 庆 -15 井原油中芴、氧芴和硫芴相对丰度与不同沉积盆地典型原油中三芴含量的对比

Fig. 4 Abundance correlation of the fluorene, dibenzofuran and dibenzothiophene in the Qing-15 well oil with those of other typical crude oils from different sedimentary basins

水环境原油样品三芴系列化合物的相对含量的平均值为: 硫芴 39.5%、芴 36.7%、氧芴 23.9%; 而江汉盆地 6 个高盐环境原油样品三芴系列化合物相对含量的分布特征与该盆地淡水环境原油三芴系列化合物的平均值为: 硫芴 50.5%、芴 26.3%、氧芴

23.7%。显然, 庆 -15 井原油芳烃中三芴系列化合物相对含量的分布特征与该盆地淡水环境原油三芴系列化合物相对含量的平均值相去甚远, 却与高盐环境原油的平均值比较接近 (图 4)。总之, 各种地球化学参数都证明庆 -15 井原油来自沉积于微咸水

还原环境的源岩

4 结论

基于在鄂尔多斯盆地中生界微咸水还原环境庆-15井原油中检出了系列完整、丰度较高的芳基类异戊二烯化合物这一事实,再通过其它相关的地球化学参数对庆-15井原油生成的沉积环境的佐证,可以初步认定:芳基类异戊二烯化合物不仅是高盐、强还原沉积环境的特征性生物标志化合物,同时对微咸水、还原沉积环境也具有指相意义。

参 考 文 献

- 1 于心科,范璞.发现于美国 South Florida 盆地的新生物标志化合物.中国科学 B, 1990, (5): 538~ 544
- 2 于志海.陕甘宁盆地中生界陆相沉积层的成油特征.见:黄第藩、李晋超等编《中国陆相油气生成》.北京:石油工业出版社, 216~ 231
- 3 范璞,李景贵.中国陆相原油生物标志化合物的特征.中科院兰州地质生物气体地球化学开放国家重点实验室年报(1986).兰州:甘肃科学技术出版社, 1987. 106~ 120
- 4 宋国初,李克勤.陕甘宁盆地.见:吴崇筠,薛叔浩等编中国含油气盆地沉积学.北京:石油工业出版社, 1983. 268~ 293
- 5 Clark, J. P and Philp, R. P. Canadian Petroleum Geologists Bulletin, 1989, 37: 401~ 416
- 6 Fan Pu, et al. Org. Geochem, 1990, 16(1~ 3): 427~ 435
- 7 Ten Haven, H L. et al. Nature, 1987, 330: 641~ 643
- 8 Sinninghe Damste, J. S. et al. Geochim. Cosmochim. Acta. 1988, 52: 2671~ 2677
- 9 Summons, R. E. and Powell, T. G. Geochim. Cosmochim. Acta. 1987, 51: 557~ 566

An Application of Aryl Isoprenoids in Indicating Sedimentary Environments

Li Zhenxi¹ Fan Pu¹ Li Jinggui¹ Zen Fangang²

¹(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

²(Department of Geology, Beijing University, Beijing 100871)

Abstract

Aryl isoprenoid compounds in the aromatic fraction of sedimentary organic matter have been regarded as a biomarker that indicates a saline and strongly reducing sedimentary environment. On the basis of the detailed study on biomarker compounds in the aromatic fraction of 33 crude oils and source rocks collected from three typical terrestrial sedimentary basins in China, this paper discussed an aryl isoprenoid serial compound detected out from a Mesozoic crude oil in the Ordos basin and its geochemical significance in indicating sedimentary facies. It was proposed that this serial compound could also be an indicator to a brackish and reducing sedimentary environment.

Key Words aryl isoprenoid aromatics sedimentary facies Ordos Basin