

柴达木盆地第三系芳烃的地球化学^①

——二环芳烃与多环芳烃的关系

妥进才

(中国科学院兰州地质研究所, 730000)

柴达木盆地西部第三系系半咸水-咸水湖盆沉积产物。西部的狮子沟盐湖从下第三系古-始新世开始,一直延续至上第三系中新世,以半咸水-咸水湖相为主。南翼山地区的盐湖则从渐新世开始到上新世消亡。主要的生油凹陷发育期是以微咸水-半咸水湖相沉积为主的中新世和上新世。有机地球化学研究表明,西部第三系生油岩有机质类型主要以混合型为主,兼有部分腐泥型和腐殖型。从二环芳烃与多环芳烃的变化关系及芳烃化合物与沉积环境和母源输入的关系来看,芳烃馏份中的萘系、联苯系、葱烯等化合物与陆源高等植物之间存在着成因联系。而非系、蒽系以及苯并芘和苯并蒽则可能与低等水生生物的关系更为密切。此外,有利于形成芴系和硫芴系列化合物的咸水还原环境,同样也有利于萘系化合物的保存。

关键词 芳烃化合物 陆源高等植物 低等水生生物 柴达木盆地 第三系

作者简介 妥进才 男 34岁 博士生 有机地球化学

芳烃化合物的地球化学研究,目前还处于探索阶段,而湖相碳酸盐岩生油岩的芳烃研究,基本上还是空白。本文通过柴达木盆地西部第三系微咸水-咸水湖盆不同盐度条件下形成的生油岩样芳烃化合物的分布特征及其与沉积环境的关系,尤其是从二环芳烃与多环芳烃的变化关系上,讨论了沉积环境及母质来源与芳烃化合物相对含量之间的关系,这些对湖相碳酸盐岩生油岩芳烃的地球化学研究起到了有益的补充作用。

1 地质背景

柴达木盆地位于青藏高原北部,南邻昆仑山系,北接祁连山系,西北界为阿尔金山。盆地与这3大造山带均以断裂相接。呈一大致的三角形,面积12万km²。柴达木盆地主要发育北西西向断裂,该组断裂与呈断续分布的近南北向的断裂又形成次一级凹陷。本文研究区位于盆地西部茫崖拗陷中的狮子沟和南翼山地区(图1)。

柴达木盆地第三系湖泊形成于古-始新世(E₁₊₂),由于气候干旱,来自阿尔金山的水系流域面积比较小,因此,仅在狮子沟一带形成非补偿性的半咸水湖泊。至渐新世,湖盆面积开始扩大,湖水也有所淡化,并以微咸水为主。至渐新世晚期、中新世早期,由于阿尔金山的抬升,湖盆逐渐向北、向东迁移,湖盆中心由狮子沟地区移至南翼山一小梁山一带。至上新世,由于气候进一步干旱,南翼山地区的湖盆也由早期的微咸水向半咸水和咸水方向发展。而此时的狮子沟盐湖也从半咸水至咸水湖盆到近于干涸消亡了。上述湖盆发展历程决定了狮子

① 国家自然科学基金资助项目

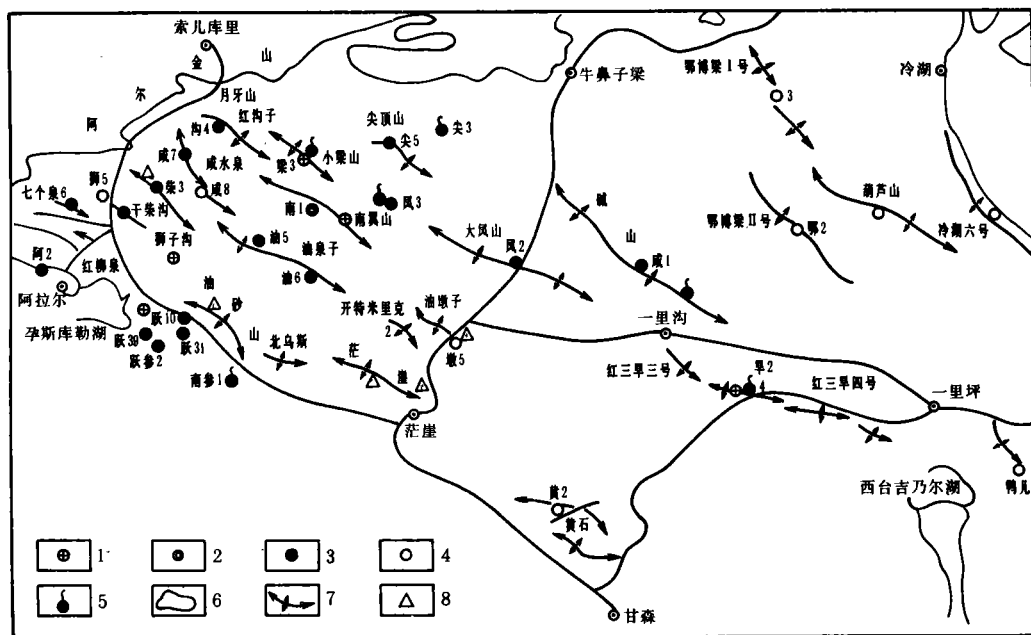


图 1 采样位置图

1. 演化剖面; 2. 选择剖面; 3. 控制剖面; 4. 其它剖面; 5. 油显示; 6. 湖泊; 7. 构造地线; 8. 地面油砂

沟和南翼山地区在第三系生油岩的岩石组合类型上存在着如下的差异:狮子沟地区第三系生油岩系以泥岩—碳酸盐岩—蒸发岩组合为主,岩石中 CO_3^{2-} 含量高(可达 30%~50%), Cl^- 含量高达 10000×10^{-6} 以上。而南翼山地区第三系生油岩系则以泥岩和碳酸盐岩组合为主。尽管其碳酸盐含量也很高,但盐度却比较低。有机地球化学分析结果表明,柴达木盆地西部第三系生油岩中的有机质类型主要以混合型为主,兼有部分腐泥型和腐殖型干酪根。其中,狮子沟地区生油岩中的有机质类型略优于南翼山地区生油岩中的有机质类型。

2 样品的处理和分析

样品的处理是采用传统方法进行的。即先将岩石样品粉碎至 100 目,用氯仿抽提 72 小时,沉淀沥青质后,用硅胶-氧化铝色谱柱进行分离。己烷冲洗得饱和烃,苯冲洗得芳烃,最后用乙醇收集非烃。自然风干后进一步作色谱-质谱分析。

芳烃的色谱-质谱分析分别在 Finnigan-MAT4010 型 GC-MS-DC 联用仪和 HP5988A 型 GC/MS 四极矩质谱仪上进行的。前者的分析条件是:SE-54 熔融石英毛细管柱,柱长 30m,内径 0.25mm,分流进样,从 80℃ 到 300℃ 以 4℃/min 的速率程序升温。电子轰击能量为 70eV。后者的分析条件是:SE-54 弹性石英毛细管色谱柱,柱长 50m,内径 0.32mm,氮作载气,由 80℃ 到 200℃ 以 6℃/min,200℃ 到 300℃ 以 3℃/min 的速率程序升温。质谱离子源温度 200℃,电离电压 70eV, EI 源。

芳烃化合物的鉴定采用单离子扫描、多离子扫描与质谱相结合的方法,同时参考有关文献中化合物的保留时间与质谱图对比得出。图 2 是从柴达木盆地第三系生油岩中检出的部

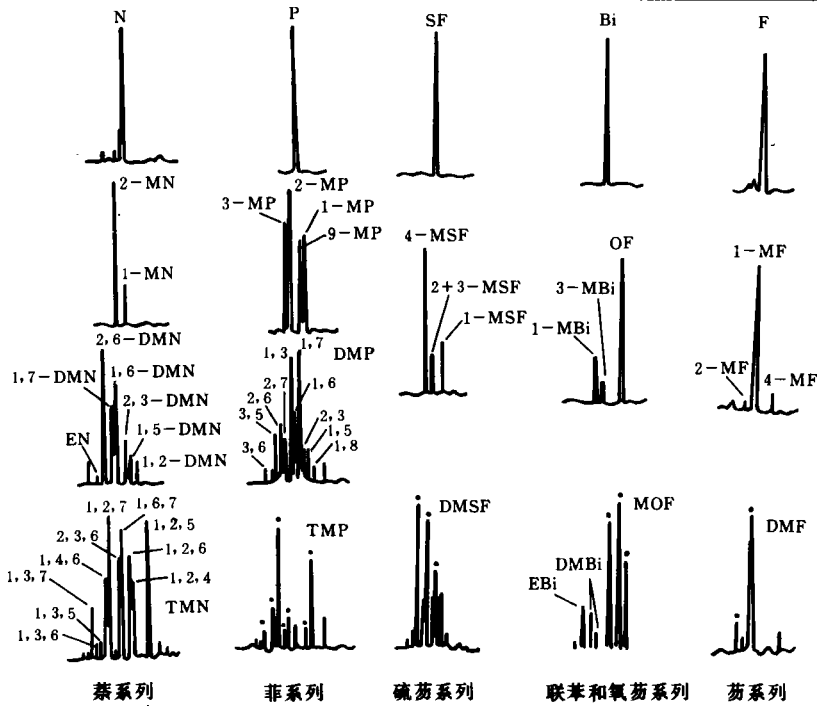


图2 柴达木盆地第三系生油岩中检出的芳烃化合物质量色谱图

N:萘;P:菲;SP:硫蒽;Bi:联苯;OF:氧蒽;F:苊;M:甲基;DM:二甲基;TM:三甲基;E:乙基;峰上的数字代表甲基所在的位置

分芳烃化合物的质量色谱图。

文中总芳烃的含量是将某一样品在质量色谱图中所有可识别化合物的峰高乘以其离子强度然后进行累加后得出的。而某一系列化合物在总芳烃中的相对含量则是将该系列化合物的总量与总芳烃相比。

3 二环芳烃与多环芳烃的关系

芳烃化合物是石油、煤、古代沉积物以及现代沉积物中可溶抽提物的重要组成部分。1936年由 Treibs 首次提出芳烃化合物的生物来源,基于 Treibs 的指导思想,人们发现某些芳烃化合物与生物来源化合物的结构相似性。到1948年,Brooks 等学者发现生物起源的多核芳烃只在特殊的条件下才能保存部分原来的结构特征,而且其含量是很少的。1962年, Mair 和 Martine-Pico 通过实验发现胆甾醇在 Se 的催化下发生脱氢反应,生成甲基-环戊烷基菲,从而为芳烃化合物的生物来源提供了直接证据。二十世纪70年代以来,芳烃化合物在有机地球化学方面的应用主要是用来判别石油的降解程度(如: Roymon 等,1967; Wardroper 等,1985, RowLand 等,1986)以及将烷基芳烃的热演化作为沉积物中有机质热成熟度的判断指标,其中有二甲基萘指标(Radke,1982; Alexander 等,1984,1985)、三甲基萘指标(Alexander,1985)、甲基菲指数(Radke 等,1982,1983,1986)。但将芳烃化合物用来判别有机质的沉积环境及母源输入等方面的工作也仅限于对三苊系列的研究上。本文采用

二环芳烃与多环芳烃在总芳烃中的相对含量变化关系,初步探讨了芳烃化合物与沉积环境中有机质的母质输入关系。

萘系化合物是芳烃化合物中很重要的一组化合物,其含量在芳烃系列中往往与非系化合物相当,有时甚至高于非系化合物的含量。柴达木盆地西部第三系半咸水-咸水湖盆沉积物中,萘系化合物在总芳烃中的含量一般变化在0.5%~10%之间,原油中含量比较高一些,变化在3.5%~22.1%之间,上述数值均低于非系化合物在总芳烃中的含量。而柴达木盆地北部侏罗系煤系地层形成的原油中,萘系化合物在总芳烃中的含量可高达37.7%~66.7%,远远高于非系化合物在总芳烃中的含量。M. Radke等(1990)在印度尼西亚汉地油田的原油芳烃馏份中检出的萘系化合物比非系化合物的含量要高出1个数量级,该原油的母源都是陆源有机质。上述特征说明,芳烃中萘系化合物的含量与陆源有机质的输入量有直接的关系。

萘系化合物的有机地球化学研究早在1914年就有人涉足(Graval和Irimescu等,1914)。但是,由于条件所限,只知道原油中含有烷基萘并且以各种组构广泛存在于古代沉积物和煤之中。随着研究的进一步深入,Honson(1959),Albrecht等(1976),Radke等(1982)认为烷基萘是由天然蒽类化合物降解而来。Smith(1953),Meischeinb(1959),Johes等(1983)发现近海沉积物中存在有同样的烷基萘,并推测来自相同的母质。

由上述可见,萘系化合物与陆源高等植物的关系较为密切。因此,可以将芳烃馏份中萘系化合物的高含量看成是陆源高等植物输入的标志。

至于非系化合物的生源问题,目前还没有看到有关的报导。柴达木盆地西部第三系生油岩芳烃馏份中,非系化合物一般占总芳烃的22.1%~84.1%,在第三系原油芳烃馏份中,非系化合物在总芳烃中的含量变化在39.2%~64.2%之间,均为芳烃馏份中含量最高的一类化合物。在柴达木盆地北部侏罗系煤系地层来源的原油中,非系化合物在总芳烃中的含量一般变化在4.4%~12.9%之间,低于萘系化合物的相对含量。而在印度尼西亚汉地油田陆源有机质生成油中,非系化合物更是比萘系化合物低了很多(Radke,1993)。另外从图3a柴达木盆地西部第三系半咸水-咸水湖相生油岩芳烃馏份中二环芳烃与多环芳烃的关系图中可以看出,非系化合物在总芳烃中的相对含量(图中纵坐标和横坐标值均为该系列化合物在总芳烃中的相对百分含量,下同)与萘系化合物在总芳烃中的相对含量之间互成明显的负相关关系。如果说萘系化合物更有可能来源于陆生高等植物的话,那么,该图说明,非系化合物可能与低等水生生物的关系更为密切些。

联苯系列也是芳烃馏份中很重要的一类化合物,目前已鉴定出来的联苯系列化合物包括联苯、甲基联苯(1-甲基联苯,3-甲基联苯)、二甲基联苯及乙基联苯共6个化合物。关于联苯系列的生源问题,目前比较一致的看法都认为来源于高等植物的木质素。木质素的结构通常都由苯基丙烷组成。其中每一个苯环携带一个羟基和一个甲氧基的取代基,这些单元被不同类型的C—O键和C—C键桥相互联接,在三维空间形成一个大分子网络。而这种类型的木质素在针叶植物中约占全部经过氧化降解的木质素单元的25%。另外,通过 uV 波谱对精炼降解后的云杉碎末的木质素检测,发现联苯约占19%~25%的比例。可见,联苯的陆源高等植物来源是不容置疑的。图3b中,联苯系列与萘系列之间明显的正相关分布关系,也证实了上述结论。

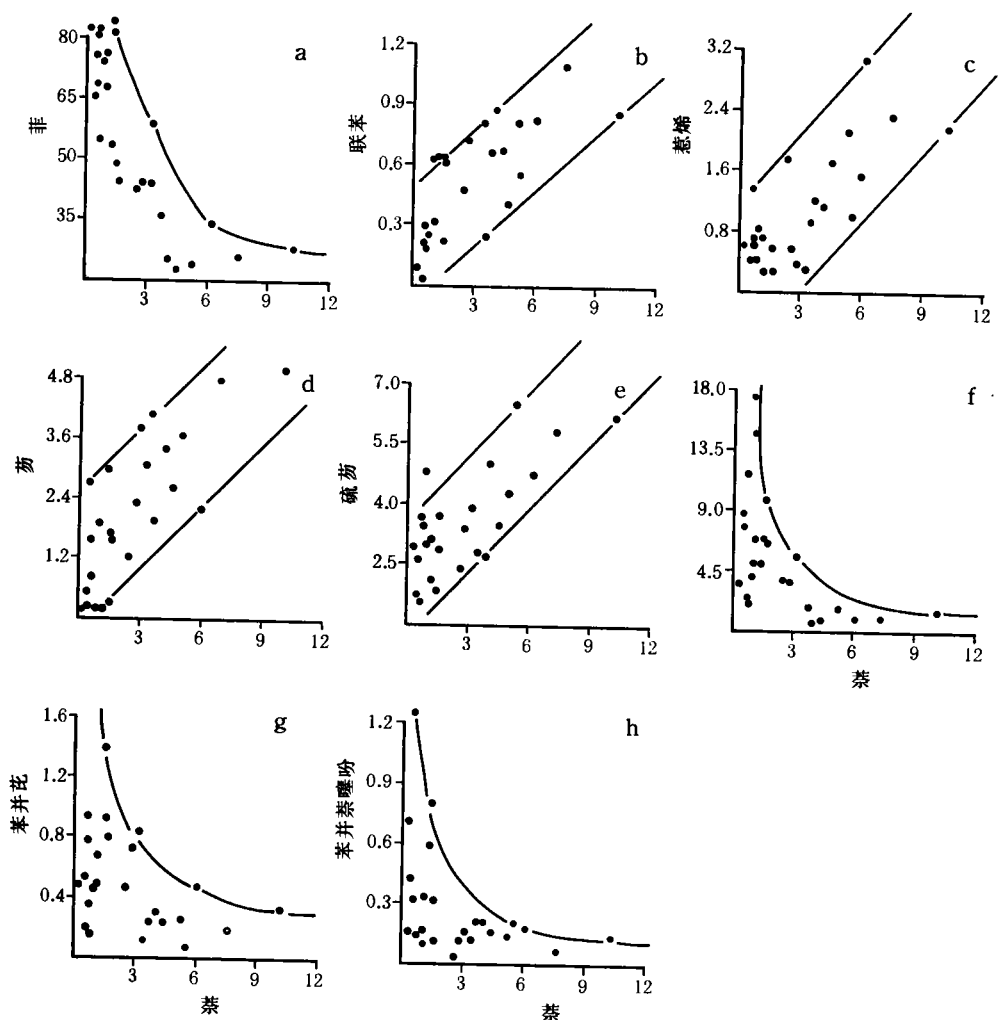


图3 柴达木盆地第三系生油岩中二环芳烃与多环芳烃的关系图

萜烯也是生油岩和原油中非常重要的一类化合物。人们一般都认为这是源于松柏类树脂中松香酸和海松酸的特征成分。这一转化过程无论在氧化环境还是在还原环境中均可发生。因此，芳烃中的萜烯也常常被看作是陆源高等植物输入的标志物。因此，图3c中萜烯含量与萘系化合物含量间的正相关分布规律也进一步引证了萘系化合物为陆源有机质来源的判断。

三芴系列是芳烃的地球化学研究中，适用最为广泛的芳烃化合物之一，通常用于说明有机质沉积时的环境条件，同时，也用来进行油源对比研究。

芴、硫芴和氧芴系列化合物可能来自相同的先质。因为从结构来看，它们都有一个五员环。芴的结构中9—碳位属于α碳原子，其化学性质比较活泼，容易被取代。在还原环境中未被氧取代。故在淡水-微咸水环境的较深湖相—深湖相还原环境中，以芴和烷基取代芴占优势；在弱氧化和弱还原的滨浅湖与沼泽成煤环境中，9—碳位往往被氧取代而形成氧芴及其

烷基取代产物。因此,在成煤环境中氧芴含量增多。而在半咸水-咸水湖盆中,盐度高,硫酸盐含量高,并滋生有丰富的硫酸盐还原菌。在强还原条件下,硫酸盐还原菌将 SO_4^{2-} 还原成元素硫(S)或硫化氢(H_2S),元素硫和硫化氢中的硫离子(S^{2-})具有较强的化学活性,很容易取代芴中的 α -碳原子而形成硫芴。因此,在盐湖环境中往往以芴和硫芴为主。从图 3d 和图 3e 中可以看出,柴达木盆地第三系半咸水-咸水湖盆条件下形成的生油岩中,芴系和硫芴系的含量与萘系化合物的含量均呈正相关分布。这说明,在半咸水-咸水湖盆中,由于具有较强的还原条件,同时又滋生有较丰富的硫酸盐还原菌,因此,在三芴系列中,有利于形成芴和硫芴及其烷基取代产物。另外,萘系化合物又是极不稳定的一类化合物,在氧化环境中,较易遭受破坏。而在半咸水-咸水环境中,由于具有较强的还原条件,因而有利于萘系化合物的保存。加之由于高盐环境,抑制了低等水生生物的生存,环境中陆源生物的输出相对增多造成了陆源产物萘系化合物的增高。从而形成了萘系化合物与芴系和硫芴系之间的正相关分布规律。

蒾系化合物中,目前鉴定出来的只有蒾,1-甲基蒾和 2-甲基蒾三个化合物。这类化合物的来源目前还不太清楚,也未见到有关的报导。但从图 3f 中,蒾系化合物与高等植物来源的萘系化合物之间呈现较明显的负相关关系,似乎暗示了其于低等水生生物之间的某种联系。

苯并芘是一个五环芳香体系,按理应是一种高等植物来源的产物,因为五环的三芳和四芳化合物主要来源于具有陆源的三萜类骨架,特别是奥利烷和乌散烷骨架的前身物。但在柴达木盆地第三系生油岩中,苯并芘与萘系化合物之间也呈较明显的负相关关系(图 3g)。这说明苯并芘与高等植物之间并不一定存在成因上的联系。另外,在柴达木盆地第三系生油岩和原油中均未检测到奥利烷和乌散烷类化合物。这可能意味着苯并芘可能还有其它来源,例如来源于具有 γ -蜡烷骨架的前身物。而 γ -蜡烷则是柴达木盆地第三系生油岩和原油中广泛分布的一类化合物。这类化合物的母源之一被认为是原生动物四膜虫醇(B. P. Tissot 等, 1978, A. S. Mackenzie, 1983),这种四膜虫醇最早是从原生动物四膜虫中分离出来的。

苯并萘噻吩是一种多环的芳香硫化物,目前鉴定出来的只有一个化合物即苯并(B)萘并(2,1-D)噻吩,该化合物的来源目前也不清楚。在柴达木盆地西部第三系生油岩及原油中,该化合物在总芳烃中的含量一般在 0.05%~1.25%之间变化。而在柴达木盆地北部侏罗系生油岩和原油中则未检测到苯并萘噻吩。说明该化合物与高等植物之间也不存在成因上的联系。另外,从图 3h 中第三系生油岩中苯并萘噻吩与萘等之间的负相关分布关系,似乎也暗示了该化合物与盐湖相中某种低等水生生物之间的联系。

4 结论

通过柴达木盆地西部第三系半咸水-咸水湖相生油岩中二环芳烃与多环芳烃的变化关系,可以初步断定某些芳烃化合物的母质来源及其与沉积环境的关系。研究表明,芳烃馏分中,萘系、联苯系、萘烯等化合物与陆源高等植物之间存在着成因联系。而非系、蒾系、苯并芘以及苯并萘噻吩则可能与低等水生生物的关系更为密切。此外,有利于形成芴系和硫芴系列化合物的咸水环境,同样也有利于萘系化合物的保存。

(收稿日期:1995年8月11日)

参 考 文 献

- 1 Alexander R and Kagi R I. *Geochim Cosmochim Acta*, 1985,49(2):385~393
- 2 Youngblood W and Blumer M. *Geochim Cosmochim Acta*,1975,39(7):1303~1314
- 3 Windsor J G and Hites R A. *Geochim Cosmochim Acta*,1979,43(1):27~33

**GEOCHEMISTRY OF THE TERTIARY AROMATIC
HYDROCARBONS IN THE Q Aidam Basin
—RELATIONSHIP BETWEEN DICYCLIC AND
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS**

Tuo Jincai

(*Lanzhou Research Institute of Geology, Academia Sinica*)

Abstract

The Tertiary of the West Qaidam Basin was deposited in the environment of a brackish-salt lake basin. The Shizigou saline lake in the west existed from the Paleocene-Eocene to the Miocene and was dominated by brackish-salt water lake facies, while the saline lake in Nanyishan area existing from the Oligocene to the Pliocene. The developing period of main oil-generating depressions is the Miocene and the Pliocene dominated by the deposit of brackish lake facies. Studies on organic geochemistry show that the organic matter of the Tertiary oil-generating rocks in the west is mainly mix-typed, and part of it belongs to sapropel and humic types. Judged by the changing relationship of dicyclic aromatic hydrocarbons to polycyclic ones and the relationship of aromatic hydrocarbon compounds to sedimentary environment and mother rock inputs, there is genetic relationship between the naphthalene series, biphenyl series, retene and other compounds in aromatic hydrocarbon fractions and higher terrigenous plants. But phenanthrene series, chrysene series, benzopyren and benzonaphthalene thiophene probably have closer relationship to lower hydrobios. In addition, salt water reduction environment advantageous to the formation of fluorene series and sulfur fluorides compounds is also advantageous to the preservation of naphthalene series compounds.