

## 鄂尔多斯盆地延长组

# 烃源岩中单甲基烷烃来源及意义

钱宇<sup>1,2</sup>, 王作栋<sup>1</sup>, 妥进才<sup>1</sup>, 张婷<sup>1,2</sup>, 贺永红<sup>3</sup>

(1. 甘肃省油气资源研究重点实验室/中国科学院油气资源研究重点实验室, 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 西安 710000)

**摘要:**单甲基烷烃是湖相烃源岩饱和烃中常见的支链烷烃,其母质来源的研究一直存在争议。对鄂尔多斯盆地上三叠统延长组烃源岩样品进行了 TOC 测定、岩石热解、饱和烃 GC-MS 和单体碳同位素等分析,并在饱和烃中检出了丰富的单甲基烷烃化合物。地化分析表明,该区长 7-长 10 烃源岩的有机质类型为 II-III 型,  $C_{29} \geq C_{27}$  规则甾烷,高等植物的贡献略大于低等水生藻类或细菌;单甲基烷烃碳数分布为  $C_{12}-C_{32}$ , 甲基取代位置以  $C_2$  和  $C_3$  为主。饱和烃单体碳同位素组成数据显示,姥鲨烷和植烷的  $\delta^{13}C$  比同碳数正构烷烃重 1‰-2‰;同碳数 2-和 3-甲基烷烃具有相近的碳同位素组成,表明两类化合物具有相同物源;单甲基烷烃比正构烷烃更富集  $^{13}C$ , 表现出更大的  $\delta^{13}C$  值。结合古环境等信息表明,鄂尔多斯盆地检出的单甲基烷烃可能来自于浮游植物或者异养细菌,单甲基烷烃可以作为一种指示生油母质的生物标志化合物。

**关键词:**偶数离子碎片峰;单甲基烷烃;单体碳同位素;生物标志化合物;延长组;鄂尔多斯盆地

中图分类号: TE122.113

文献标识码: A

## Origin and significance of monomethylalkanes from Yanchang Formation source rocks in Ordos Basin

Qian Yu<sup>1,2</sup>, Wang Zuodong<sup>1</sup>, Tuo Jincai<sup>1</sup>, Zhang Ting<sup>1,2</sup>, He Yonghong<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province / Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum Group Ltd, Xi'an, Shaanxi 710075, China)

**Abstract:** Monomethylalkanes are common branched alkanes in the saturated hydrocarbon fraction of lacustrine source rocks. However, there is no agreement about their original source. The abundance of monomethylalkanes, from the Triassic Yanchang Formation source rocks in the Ordos Basin is relatively high. Determination of TOC, Rock-Eval, compound specific carbon isotopic composition, and GC-MS analysis of saturated hydrocarbons show that the organic matter of source rocks from Chang7-Chang10 have a mixed source, and that the type of organic matter is II-III. The steroid hydrocarbon distributions of source rocks showed nearly equal abundances of  $C_{27}$  and  $C_{29}$  steranes, suggesting mixed organic matter. The monomethylalkanes have 12 to 32 carbons, having a similar distribution to the *n*-alkanes, and the 2-MMAs and 3-MMAs are predominant. The  $\delta^{13}C$  values of Pr and Ph are 1‰ to 2‰ heavier than corresponding *n*-alkanes. 2-MMAs and 3-MMAs with the same carbon number have almost the same  $\delta^{13}C$  value, indicating they have the same source. The  $\delta^{13}C$  values of monomethylalkanes range from -29.3‰ to -32.8‰, which are higher than *n*-alkanes. Moreover, combining with the sedimentary environment information of the Ordos Basin, it appears that the monomethylalkanes might come from phytoplankton and heterotrophic bacteria, and they can be used as a biomarker to judge the predecessor of sediment and petroleum.

**Key words:** even ion fragment peak; monomethylalkanes (MMAs); stable carbon isotope; biomarker; Yanchang Formation; Ordos Basin

单甲基烷烃(MMAs)的报道由来已久,其母质来源一直存在争议。目前,在细菌、高等植物及一

些现代沉积物、古代沉积物、石油中被检出<sup>[1]</sup>。其可能的来源包括以下几类:(1)生物直接贡献<sup>[2-3]</sup>;

收稿日期:2016-06-01;修订日期:2016-11-30。

作者简介:钱宇(1988—),男,博士研究生,从事油气地球化学研究。E-mail:qianyu1001@sina.com。

通讯作者:王作栋(1966—),男,高级工程师,从事油气地球化学研究。E-mail:wangzuo\_dong@163.com。

基金项目:国家自然科学基金(41602151, 41672127)和兰州油气资源研究中心“十三五”创新基金(135CCJJ20160523)资助。

(2)官能化类脂先驱物(如羧酸)在成岩作用阶段转化的产物<sup>[4-9]</sup>; (3)异构体有限阶段的长期平衡化作用的产物<sup>[10]</sup>; (4)热裂解形成烯烃的酸催化(如黏土)产物<sup>[11]</sup>; (5)硫化细菌的改造<sup>[12-15]</sup>。

近期,在对鄂尔多斯盆地上三叠统延长组烃源岩的研究中检出了一个系列的单甲基烷烃,同碳数单甲基烷烃呈簇分布,出峰位置在同碳数正构烷烃之间,碳数分布在 C<sub>12</sub>-C<sub>32</sub>,与同碳数正构烷烃具有相同的离子碎片,仅部分离子丰度存在差异。这与 Han 等<sup>[2,8-10,16-20]</sup>发表的文献中单甲基烷烃系化合物相似。单体碳同位素是研究单甲基烷烃母源的有效方法之一,利用 5 Å 分子筛将正构烷烃和支链烷烃分离,进一步对单甲基烷烃的单体碳同位素测试是比较适用的分析方法<sup>[4,21-22]</sup>。本次实验的样品采自鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长 7—长 10 段。该烃源岩沉积期气候温暖潮湿,发育大型陆相湖盆,并环湖发育了一系列河流—湖泊三角洲沉积体系,湖盆水生生物发育并且河流来源的其他有机质汇聚于湖盆中,导致湖盆中心沉积有机质来源复杂,既含有本地大规模生长的水生低等植物和微生物,又含有河流携带的陆源高等植物,丰富的物源汇入导致单甲基烷烃的母源更加多样化。本文利用单甲基烷烃的分布规律和单体碳同位素组成特征,对样品中检出的 MMAs 进行了研究,并对其物源进行了探讨,最后指出 MMAs 可能存在的地质意义。

## 1 研究样品与方法

### 1.1 研究样品

长 7—长 10 段样品采自吴起、定边、杏子川和

西区采油区(图 1),基本信息见表 1。长 7 段烃源岩厚 30~80 m,岩性以碳质泥岩、泥岩和含粉细砂岩夹层的油页岩为主;长 8 段烃源岩厚 75~90 m,以含泥岩、粉砂岩为特征;长 9 段以暗色泥岩为主,局部发育油页岩;长 10 段厚度较厚,达到 350 m,以粉砂质泥岩为主。长 10—长 7 段沉积期为湖盆扩张期,纵向上表现为正旋回沉积特征,平面上向外扩张;长 7 段沉积期湖盆进入全盛时期,广阔水域形成浅湖—半深湖相的大型生油坳陷,长 7 段是延长组主要的产油气层。

### 1.2 实验方法

样品前处理、族组分分离、GC-MS 分析及使用 5 Å 分子筛分离正构烷烃与支链烷烃的方法见参考文献[23]。单体碳同位素分析使用 MAT-253 同位素质谱仪(Finnigan 公司生产)。实验条件:毛

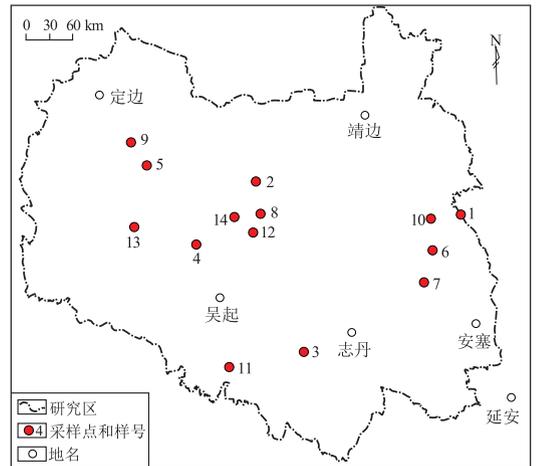


图 1 鄂尔多斯盆地采样位置分布

Fig.1 Sampling locations in the Ordos Basin

表 1 鄂尔多斯盆地上三叠统延长组烃源岩样品基本信息

Table 1 Geological background and Rock-Eval parameters of hydrocarbon source rocks from Yanchang Formation of Upper Triassic in Ordos Basin

样品号	深度/m	层位	采样区	岩性	w(TOC)/%	T <sub>max</sub> /°C	(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )/(mg·g <sup>-1</sup> )	I <sub>H</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	I <sub>0</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )
1	1 415.0~1 423.75	长 7	杏子川	灰黑色泥岩	0.09	411	0.07	11	122
2	1 962.5~1 963.0	长 7	吴起	灰黑色泥岩	3.76	456	9.77	242	7
3	1 984~1 993.2	长 7	西区	灰黑色泥岩	5.66	451	20.65	291	14
4	2 111.28~2 111.36	长 7	吴起	黑色页岩	6.44	452	24.03	310	11
5	2 498~2 501	长 7	定边	灰黑色泥岩	3.49	444	9.36	215	17
6	1 464.08~1 464.17	长 8	杏子川	浅灰色泥岩	0.27	352	0.14	11	137
7	1 567.11~1 576.71	长 8	杏子川	浅灰色泥岩	0.29	418	0.15	24	69
8	2 115.95~2 116.06	长 8	吴起	深灰色泥岩	0.88	454	1.08	91	8
9	2 326	长 8?	定边	深灰色泥岩	2.51	449	5.64	199	10
10	1 619.18~1 628.53	长 9	杏子川	灰黑色泥岩	1.05	453	1.49	110	12
11	2 120.5~2 121.1	长 9	吴起	灰黑色泥岩	5.01	449	11.63	210	11
12	2 230.43~2 238.49	长 9	吴起	灰黑色泥岩	4.70	455	13.66	238	10
13	2 351.13~2 351.25	长 9	吴起	黑色泥岩	6.29	450	24.75	361	10
14	2 525~2 528	长 10 <sup>1-1</sup>	定边	深灰色泥岩	35.70	446	96.12	225	6

细管柱选取 HP-5 石英柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm);升温程序以 3 °C/min 由 60 °C 升温至 290 °C (恒温 30 min),气化室温度 300 °C;载气为高纯 He,碳同位素比值经 PDB 标准换算。每天进行标准物质的标定,标准物质由  $nC_{17}$ 、 $nC_{18}$ 、 $nC_{19}$ 、 $nC_{22}$ 、 $nC_{23}$ 、 $nC_{24}$ 、 $nC_{25}$ 、 $nC_{27}$  配置而成,大多数单体的标准偏差小于 0.5,证明仪器状态稳定,数据可信。

## 2 实验结果

### 2.1 基本地球化学特征

岩石热解数据显示(表 1),长 7—长 10 段烃源岩 TOC 含量在 0.09%~35.7%,其中长 7 段和长 9 段具有较高的有机碳含量,为较好的烃源岩;长 10 段样品数量较少,仅采集到 14 号深灰色泥岩样品,但其有机碳含量极高,达到 35.7%,是极好的生油岩;长 8 段整体处于中等—较差烃源岩范围。样品的氢指数为 11~361 mg/g,氧指数为 6~137 mg/g,根据陆相烃源岩有机质成烃演化阶段划分及判别指标(判别标准依据 SY-T5735-1995),多数样品的有机质类型为混合型;样品 1、6、7、8 具有较低的氢指数值和较高的氧指数值,表明有机质类型为 III 型;同时根据  $T_{max}$  判断,1、6、7 号样品处于未成熟阶段,而其他样品  $T_{max}$  值大于 435 °C,为成熟阶段。烃源岩热解参数可以判断,不同采样区烃源岩地球化学特征具有较大的差异,杏子川地区有机质类型主要为 III 型,属于较差的生油岩,处于低演化阶段;其他地区样品均呈现出较高的热成熟度,为好—极好的烃源岩。按层位来看,长 10 段烃源岩为极好的油页岩,长 7 和长 9 段属于好—极好的烃源岩,

而长 8 段相对具有较低的生油潜力。

从烃源岩饱和烃地球化学参数可以看出(表 2),大多数样品的饱和烃总离子流呈单峰,仅杏子川地区的 1、6、7 号样品呈双峰分布(表 2,图 2),碳数分布在  $C_{11}$ - $C_{36}$  和  $C_{11}$ - $C_{38}$  之间。Pr/Ph 在 0.83~4.78,表明样品沉积于偏氧化的浅水环境。在  $m/z$ 123 质量色谱图中检出了丰富的  $C_{15}$ - $C_{16}$  的锥满烷异构体,此类化合物被认为是细菌成因,是一类指示母源的生物标志化合物,被广泛应用于油气勘探领域<sup>[1]</sup>。五环萜烷明显比三环萜烷丰富,伽马蜡烷亦被检出,但丰度偏低,伽马蜡烷指数(伽马蜡烷/ $C_{30}$ 藿烷)在 0.05~0.23 之间,主要表现为淡水环境。烃源岩甾烷的  $\alpha\alpha\alpha$ 20R 构型表现为不规则“V”字型,整体呈现出  $C_{29}>C_{27}>C_{28}$ ,表明有机质输入中陆源物质贡献相对较大。按采样区域来看,杏子川地区  $C_{27}$  规则甾烷相对于其他地区丰度明显偏高,表明该地区低等水生藻类或细菌的贡献相对于其他地区大,GC 轨迹呈现出双峰型分布也能得出相同的结论。此外,所有样品均检测出  $C_{27}$ - $C_{29}$  的重排甾烷和 4-甲基甾烷(图 2  $m/z$ 217 和  $m/z$ 231 质量色谱图)。

### 2.2 单甲基烷烃

岩样饱和烃 TIC 图正构烷烃之间存在一系列单甲基烷烃,该系列化合物从  $C_{12}$ - $C_{32}$ ,这与 Klomp 等<sup>[2,10,19,21-22]</sup>的研究结果相似。图 3 和图 4 为经 5 Å 分子筛处理后的残余支链烷烃,根据质谱分析结果认为该支链烷烃为一系列的单甲基烷烃,从质谱图上看,该类化合物具有与同碳数正构烷烃相似的离子系列,仅相对丰度存在差异,为一系列的无环

表 2 鄂尔多斯盆地上三叠统延长组烃源岩样品生物标志化合物参数

Table 2 Biomarker parameters of source rocks from Yanchang Formation of Upper Triassic in Ordos Basin

样品号	碳数	主峰	Pr/Ph	$\frac{\sum C_{22}^-}{\sum C_{23}^+}$	伽马蜡烷/ $C_{30}$ 藿烷	规则甾烷含量/%		
						$C_{27}$	$C_{28}$	$C_{29}$
1	$C_{11-36}$	$C_{29}/C_{16}$	1.05	0.13	0.13	35	27	38
2	$C_{11-38}$	$C_{19}$	1.33	1.60	0.13	25	21	54
3	$C_{11-38}$	$C_{19}$	1.03	1.40	0.07	31	24	45
4	$C_{11-38}$	$C_{19}$	1.14	1.65	0.09	30	24	46
5	$C_{11-38}$	$C_{19}$	0.83	1.39	0.07	32	25	43
6	$C_{11-36}$	$C_{29}/C_{17}$	0.91	0.10	0.08	40	28	32
7	$C_{11-38}$	$C_{28}/C_{16}$	1.33	0.13	0.09	41	27	32
8	$C_{11-38}$	$C_{19}$	2.16	1.07	0.11	29	29	42
9	$C_{11-38}$	$C_{19}$	2.94	1.13	0.11	26	28	46
10	$C_{11-38}$	$C_{19}$	2.48	1.20	0.05	22	21	57
11	$C_{11-38}$	$C_{19}$	4.78	1.21	0.23	23	21	56
12	$C_{11-37}$	$C_{15}$	1.36	1.84	0.17	31	28	41
13	$C_{11-38}$	$C_{15}$	1.56	1.77	0.07	29	21	50
14	$C_{11-36}$	$C_{18}$	4.39	1.22	0.21	26	23	51

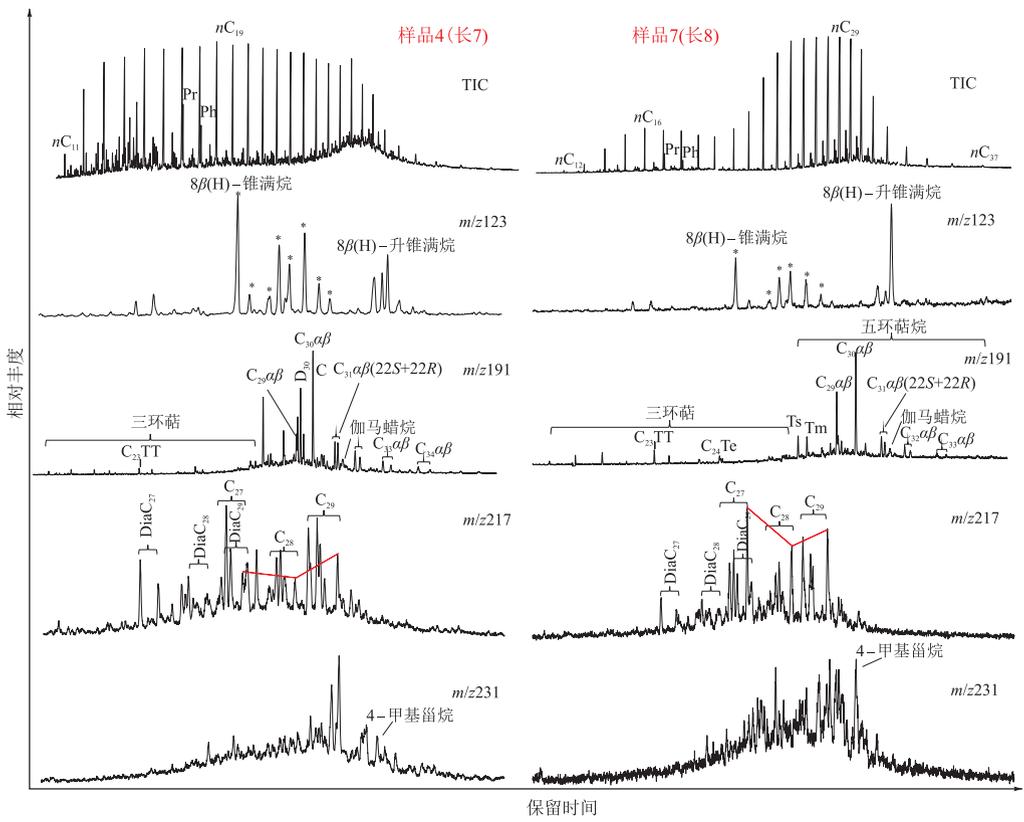


图 2 鄂尔多斯盆地延长组烃源岩样品饱和烃质量色谱图

Fig.2 Mass chromatograms of saturated hydrocarbons for samples from Yanchang Formation in Ordos Basin

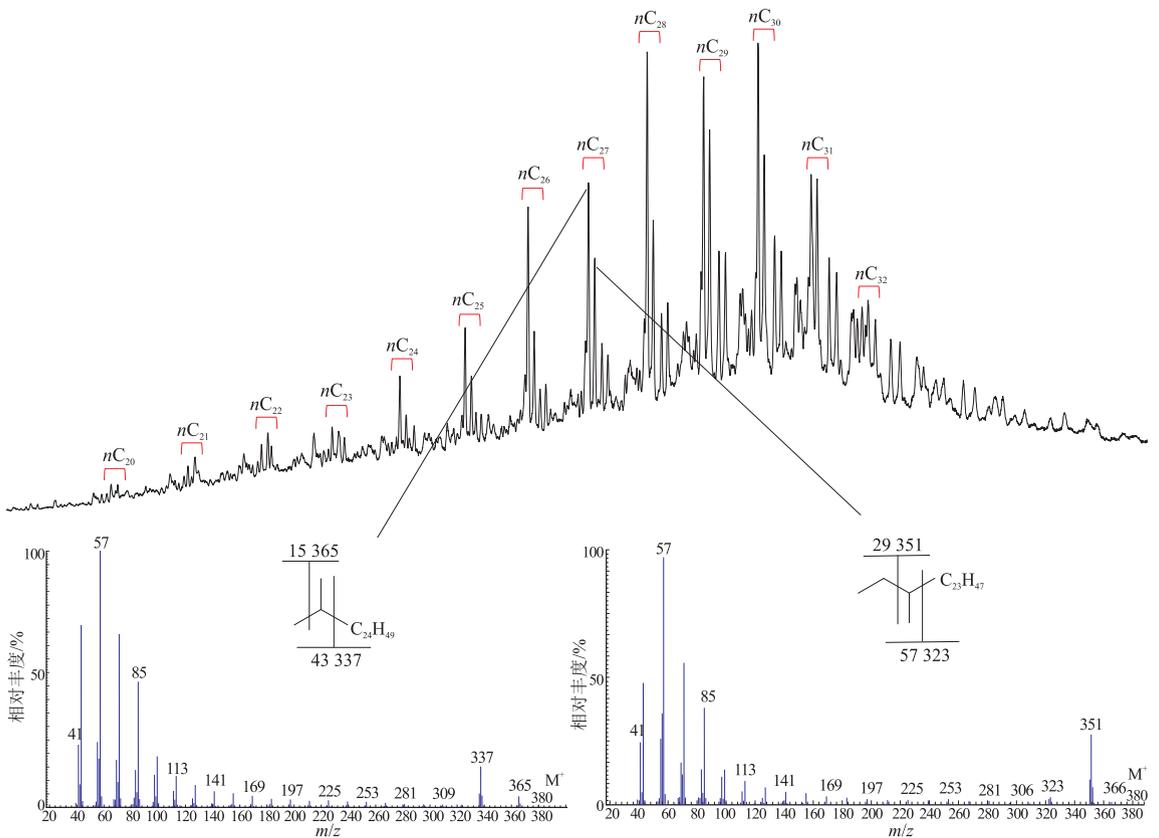


图 3 经 5Å 分子筛处理后的鄂尔多斯盆地延长组烃源岩样品 7 单甲基烷烃 TIC 图

Fig.3 Total ion chromatogram of monomethylalkanes for sample 7 from Yanchang Formation in Ordos Basin after treatment with 5Å molecular sieve

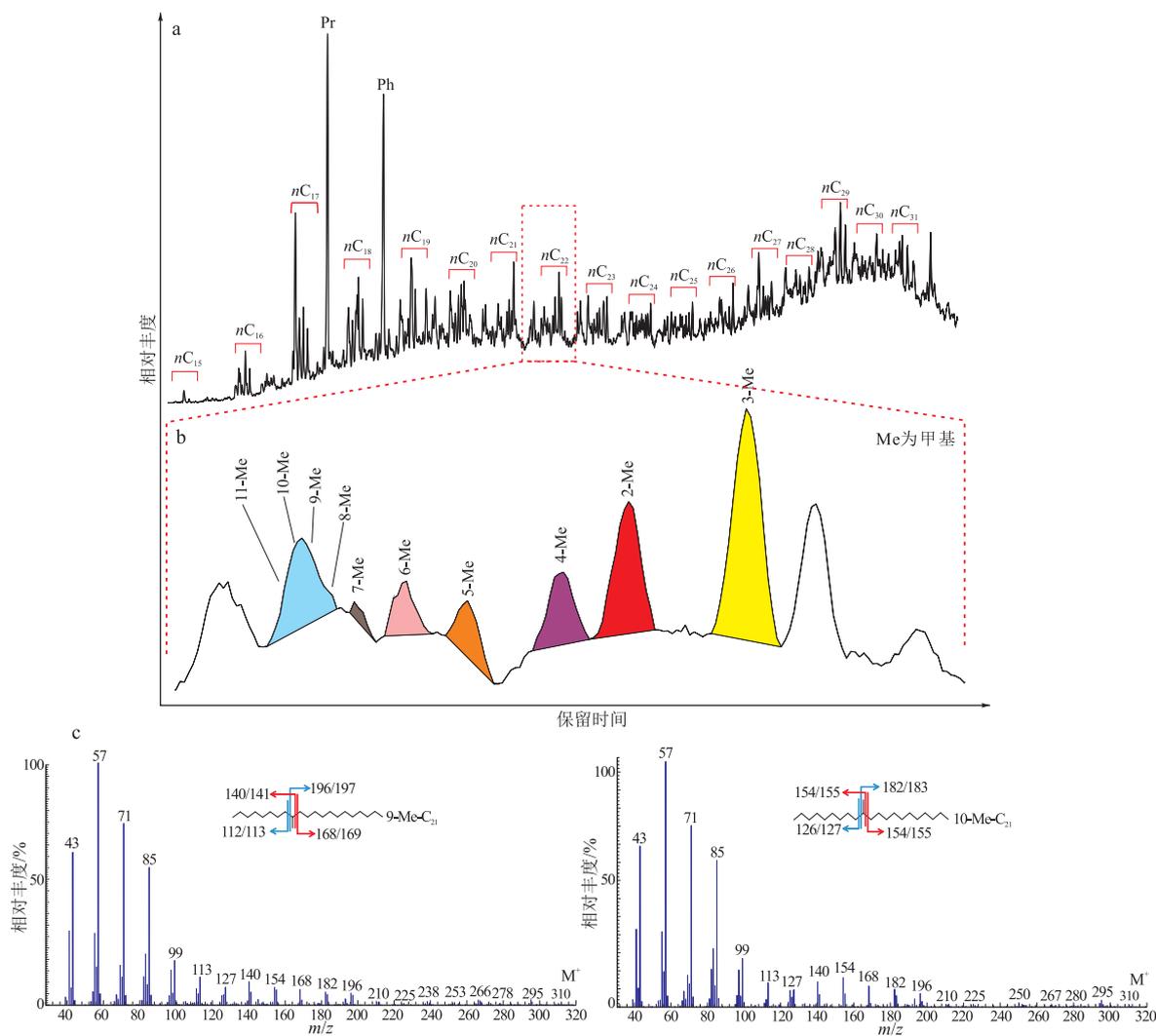


图 4 经 5Å 分子筛处理后的鄂尔多斯盆地延长组烃源岩样品 4 饱和烃 TIC 图

根据参考文献[23]修改。

Fig.4 Total ion chromatogram of saturated hydrocarbon fraction for sample 4 from Yanchang Formation in Ordos Basin after treatment with 5Å molecular sieve

饱和烃。由图 3 可见,  $C_{20}$ – $C_{32}$  范围内分布大量异构烷烃, 其中每个支链烷烃簇中有 2-和 3-甲基异构体丰度较高。质谱图研究表明, 2-甲基烷烃具有较高丰度的  $M^+ - 15$  和  $M^+ - 43$  离子碎片; 3-甲基烷烃  $M^+ - 29$  和  $M^+ - 57$  离子碎片峰较高。鉴定结果与已发表文献研究的特征一致<sup>[2,4,10,24]</sup>。

然而, 检出的支链甲基烷烃具有 2 种明显不同的分布特征, 如样品 4 和 7。样品 4 中, 2-和 3-甲基烷烃丰度相对于正构烷烃偏低, 且低碳数部分 ( $C_{13}$ – $C_{19}$ ) 2-和 3-甲基烷烃丰度较高, 能检出 2-到中间链的所有异构体; 而样品 7 中, 主要检出高丰度的 ( $C_{26}$ – $C_{32}$ ) 2-和 3-甲基支链烷烃, 更高甲基取代基的支链烷烃罕有检出。图 4 为样品 4 饱和烃 TIC 图(经 5 Å 分子筛分离)单甲基烷烃簇分布图, 碳数分布为  $C_{12}$ – $C_{31}$ (图 4a)。图 4b 为  $C_{22}$  单甲基烷烃簇, 甲

基取代位置为 2-~7-甲基支链烷烃清晰可见, 而 8-~11-甲基支链烷烃由于具有更相近的化学特征, 导致共溢出形成一个加强峰, 2-~11-甲基支链烷烃的异构体鉴定方法见文献[23]。同时注意到, 甲基取代位置较高的单甲基烷烃质谱图中观察到  $C_n H_{2n}^+$  离子峰丰度大于  $C_n H_{2n+1}^+$  离子峰的现象(图 4c), 这是由化合物分子经过氢重排后再裂解产生, 是单甲基支链烷烃的典型特征之一<sup>[24]</sup>。

### 2.3 单体碳同位素分析

对部分样品饱和烃正构烷烃单体碳同位素进行了测试, 其  $\delta^{13}C$  值为  $-29.3\text{‰}$ ~ $-36.2\text{‰}$ , 随着碳数的增加,  $\delta^{13}C$  值有增大的趋势, 在  $C_{20}$ – $C_{24}$  之间  $\delta^{13}C$  值出现先减小后增大的现象。姥鲛烷(Pr)和植烷(Ph)的  $\delta^{13}C$  相对于  $nC_{19}$  和  $nC_{20}$  偏大约  $1\text{‰}$ ~ $2\text{‰}$ , 这与光合藻类或光合细菌的叶绿素  $\alpha$ -植醇在

降解过程中 $^{13}\text{C}$ 原子在分子内部的分配和生物合成途径变化的分馏效应有关<sup>[9]</sup>。同时对经 $5\text{ \AA}$ 分子筛处理后的单甲基烷烃单体碳同位素进行了测定, $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-29.3\text{‰}\sim-32.8\text{‰}$ ,整体比正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏大,其中2-和3-甲基烷烃碳同位素组成随着碳数的变化表现出相似的变化趋势,表明为具有相同的有机来源。

### 3 讨论

实验样品采自鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长7段—长10段。该时期处于古湖盆扩张期,河流携带的陆源高等植物与湖盆水生藻类混合,正构烷烃和规则甾烷分布均指示研究样品具有混源的特征。此外,样品TIC图普遍存在“UCM”鼓包,并在 $m/z123$ 和 $m/z231$ 质量色谱图中分别检出了丰度较高的细菌成因的锥满烷和4-甲基甾烷,说明样品在埋藏期存在细菌改造作用。综上所述,岩样有机质来源的多样性对单甲基烷烃母质来源的研究增加了更多可能性。

单甲基烷烃最早在蓝绿藻中被检出<sup>[16]</sup>。根据Shiea等<sup>[19]</sup>的总结,约2/3的蓝细菌种属能产生中链单甲基烷烃、 $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{20}$ 的短链单甲基烷烃和二甲基烷烃,其中7-和8-甲基十七烷最为常见,并认为甲基烷烃是蓝细菌自身合成的,且与蓝细菌所处自然环境息息相关。此外,在富含葡萄藻的沉积物<sup>[18,25-26]</sup>和极端条件下的蓝细菌席<sup>[27-28]</sup>中也检测大量的MMAs化合物,表明单甲基烷烃可能直接来自于生物体自身合成。但部分学者对单甲基烷烃生物合成的说法提出了不同看法。Kenig等<sup>[3,7]</sup>利用饱和烃碳同位素组成证明:MMAs,DMAs(二甲基烷烃)与以蓝细菌为食的昆虫角质层蜡质组分有关,特别是长链单甲基烷烃( $\text{C}_{20}\text{--}\text{C}_{45}$ )。Summons等<sup>[8-9]</sup>将现代真核生物中2-和3-甲基脂肪酸与寒武纪沉积有机质和原油中的2-和3-甲基烷烃进行对比,发现两者具有很好的相似性,指出脂肪酸是MMAs的一种可能来源;Thiel等<sup>[6]</sup>的研究也支持了该论点。Van Kaam-Peters等<sup>[12,29]</sup>在法国南部Jura上侏罗统Calcaires en plaquettes组高度富硫组分的烃源岩(石灰岩)中发现:在含有有机硫的烃源岩饱和烃TIC图中未检测出9-甲基烷烃的存在,而在经过去硫化处理后的饱和烃中检测出9-甲基烷烃,表明位于 $\text{C}_{18}\text{--}\text{C}_{32}$ 之间的9-甲基烷烃与烃源岩中的有机硫有关。此外,Kissin等<sup>[11]</sup>在酸性黏土的催化作用下观察到烯烃可以通过阳离子交换产生单甲基烷烃和二甲基烷烃。Kenig

等<sup>[5]</sup>也在开放体系下热模拟实验中发现,阿联酋全新世微生物成因干酪根的热解产物中出现一系列碳数为 $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{29}$ 的MMAs,指出干酪根是由一种或几种蓝细菌群、真细菌或者异养细菌降解产物组成的。

然而,在以蓝细菌为主要来源的沉积物和原油中检出的单甲基烷烃碳数分布以低碳数为主( $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{25}$ ),而中—高碳数( $>\text{C}_{25}$ )鲜有报道。本研究中,单甲基烷烃碳数高达 $\text{C}_{32}$ ,并且在杏子川地区烃源岩中检出的单甲基烷烃碳数以高碳数为主,主峰碳为 $\text{C}_{28}$ 或 $\text{C}_{30}$ ,明显与蓝细菌来源的单甲基烷烃存在差异。从烃源岩埋藏环境来看,本研究选取的样品均表现为姥鲛烷优势,且伽马蜡烷/ $\text{C}_{30}$ 藿烷比值偏小,为淡水—弱咸水,弱氧化沉积环境。这与张文正等<sup>[30]</sup>的研究结果一样,同时他指出鄂尔多斯盆地晚三叠世沉积了一套以水生生物来源为主的半深湖—湖相暗色泥岩,其正构烷烃分子富集 $^{12}\text{C}$ , $\delta^{13}\text{C}$ 主要分布在 $-32.0\text{‰}\sim-34.0\text{‰}$ ,而延长组长5段以上的地层是以高等植物为先质的腐殖煤成烃产物,正构烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 在 $-24.0\text{‰}\sim-28.0\text{‰}$ 。本实验中单甲基烷烃碳同位素值在 $-29.3\text{‰}\sim-32.8\text{‰}$ ,介于腐泥型有机质和腐植型有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间,但更偏向于腐泥型有机质的贡献。此结论与卢鸿等<sup>[21]</sup>在塔里木盆地一油砂样品中检出的单甲基支链烷烃碳同位素组成相似,他检出的单甲基烷烃单体碳同位素值在 $-30.52\text{‰}\sim-31.64\text{‰}$ ,并认为其最可能的母源是细菌等微生物。同时,Collister等<sup>[31]</sup>通过对Green River生油岩中正构烷烃的单体碳同位素组成研究,指出生油岩中有机质的5种来源:蓝细菌( $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{18}$ , $\delta^{13}\text{C}=-37\text{‰}$ )、浮游植物( $\text{C}_{16}\text{--}\text{C}_{23}$ , $\delta^{13}\text{C}=-32\text{‰}$ )、化学自养细菌( $\text{C}_{20}\text{--}\text{C}_{29}$ , $\delta^{13}\text{C}=-38\text{‰}$ )、异养细菌( $\text{C}_{20}\text{--}\text{C}_{29}$ , $\delta^{13}\text{C}=-30\text{‰}$ )和维管植物( $\text{C}_{23}\sim\text{C}_{29}$ , $\delta^{13}\text{C}=-29\text{‰}$ )。根据本实验测得的单甲基烷烃碳同位素可以判断,该单甲基烷烃并非来自于蓝细菌,最可能来自于浮游植物或者异养细菌。除此之外,在鄂尔多斯盆地延长组(长1—长10段)原油中,也检出了与烃源岩相似的单甲基烷烃分布(本文未列出),可以推测单甲基烷烃的前驱物是生油气的重要母质。因此,研究单甲基烷烃对于判断鄂尔多斯盆地延长组沉积有机质母源具有重要意义,并认为单甲基烷烃可以作为判断沉积有机质或原油母源的一种可供参考的生物标志化合物。

### 4 结论

鄂尔多斯盆地上三叠统延长组长7—长10段

多个烃源岩样品中检出碳数分布为  $C_{12}$ - $C_{32}$  的一系列单甲基烷烃, 根据 GC-MS 分析结果显示甲基烷烃以 2-和 3-取代基相对丰度最高, 随着取代基向中间碳原子的变化相对丰度呈现下降的趋势。烃源岩样品基本地球化学分析结果表明, 样品母质来源呈混源特征, 沉积于淡水—微咸水环境; TIC 图存在明显的“UCM”鼓包, 细菌成因的锥满烷和 4-甲基甾烷普遍被检出, 表明沉积有机质细菌等微生物较发育, 降解作用普遍存在。单体碳同位素数据表明, 姥鲨烷和植烷  $\delta^{13}C$  比同碳数正构烷烃重 1‰~2‰; 同碳数 2-和 3-甲基烷烃具有相近的  $\delta^{13}C$ ; 正构烷烃  $\delta^{13}C$  在 -29.3‰~-36.2‰ 之间, 单甲基烷烃  $\delta^{13}C$  值为 -29.3‰~-32.8‰, 表现出单甲基烷烃比正构烷烃更富集  $^{13}C$  的特征。通过对比前人研究成果, 并结合鄂尔多斯盆地沉积古环境和岩样基本地球化学信息, 认为浮游植物或者异养细菌可能是该单甲基烷烃的母源, 单甲基烷烃可以作为判断生油母质的一类生物标志化合物。

致谢: 在论文撰写过程中受到了王有孝老师的亲切指导, 在此表示真诚的感谢。

#### 参考文献:

- [1] 菲尔普 R P. 化石燃料生物标志物: 应用与谱图 [M]. 傅家谟, 盛国英, 译. 北京: 科学出版社, 1987: 44-48.
- Philp R P. Fossil fuel biomarkers: Applications and spectra [M]. Fu Jiamo, Sheng Guoying, trans. Beijing: Science Press, 1987: 44-48.
- [2] Fowler M G, Douglas A G. Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late PreCambrian age from Eastern Siberia [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(3): 201-213.
- [3] Kenig F, Damsté J S S, Kock-van Dalen A C, et al. Occurrence and origin of mono-, di-, and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(14): 2999-3015.
- [4] Lu Hong, Peng Ping'an, Sun Yongge. Molecular and stable carbon isotopic composition of monomethylalkanes from one oil sand sample: Source implications [J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(6): 745-754.
- [5] Kenig F.  $C_{16}$ - $C_{29}$  homologous series of monomethylalkanes in the pyrolysis products of a Holocene microbial mat [J]. *Organic geochemistry*, 2000, 31(2/3): 237-241.
- [6] Thiel V, Jenisch A, Wörheide G, et al. Mid-chain branched alkanic acids from “living fossil” demosponges: A link to ancient sedimentary lipids? [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(1): 1-14.
- [7] Kenig F, Damsté J S S, de Leeuw J W, et al. Molecular palaeontological evidence for food-web relationships? [J]. *Naturwissenschaften*, 1994, 81(3): 128-130.
- [8] Summons R E, Powell T G, Boreham C J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(7): 1747-1763.
- [9] Summons R E. Branched alkanes from ancient and modern sediments: Isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring [J]. *Organic Geochemistry*, 1987, 11(4): 281-289.
- [10] Klomp U C. The chemical structure of a pronounced series of isoalkanes in South Oman crudes [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(4/6): 807-814.
- [11] Kissin Y V. Catagenesis and composition of petroleum: Origin of *n*-alkanes and isoalkanes in petroleum crudes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(9): 2445-2457.
- [12] Love G D, Stalvies C, Grosjean E, et al. Analysis of molecular biomarkers covalently bound within Neoproterozoic sedimentary kerogen [C] // Kelley P H, Bambach R K. From evolution to Geobiology: Research questions driving paleontology at the start of a new century, Paleontological Society Short Course, October 4, 2008. *Paleontological Society Papers* 14. [S. l.]: The Paleontological Society, 2008: 67-83.
- [13] Logan G A, Hinman M C, Walter M R, et al. Biogeochemistry of the 1 640 Ma McArthur River (HYC) lead-zinc ore and host sediments, Northern Territory, Australia [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(14): 2317-2336.
- [14] Arouri K, Conaghan P J, Walter M R, et al. Reconnaissance sedimentology and hydrocarbon biomarkers of Ediacarian microbial mats and acritarchs, Lower Ungoolya Group, Officer Basin [J]. *Precambrian Research*, 2000, 100(1/3): 235-280.
- [15] Logan G A, Calver C R, Gorjan P, et al. Terminal Proterozoic mid-shelf benthic microbial mats in the Centralian Superbasin and their environmental significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(9): 1345-1358.
- [16] Han J, Calvin M. Branched alkanes from blue-green algae [J]. *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1970(22): 1490-1491.
- [17] Jackson M J, Powell T G, Summons R E, et al. Hydrocarbon shows and petroleum source rocks in sediments as old as  $1.7 \times 10^9$  years [J]. *Nature*, 1986, 322(6081): 727-729.
- [18] Audino M, Grice K, Alexander R, et al. Unusual distribution of monomethylalkanes in *Botryococcus braunii* - rich samples: Origin and significance [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(12): 1995-2006.
- [19] Shiea J, Brassell S C, Ward D M. Mid-chain branched mono- and dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats: A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments? [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(3): 223-231.
- [20] Kenig F, Huc A Y, Purser B H, et al. Sedimentation, distribution and diagenesis of organic matter in a recent carbonate environment, Abu Dhabi, U. A. E. [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 735-747.
- [21] 卢鸿, 孙永革, 彭平安. 单甲基支链烷烃的单体碳同位素研究 [J]. *沉积学报*, 2003, 21(2): 360-365.
- Lu Hong, Sun Yongge, Peng Ping'an. Molecular stable carbon isotopic compositions of mono-methyl branched alkanes [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2006, 21(2): 360-365.
- [22] 卢鸿, 孙永革, 彭平安. 塔里木轮南 14 井三叠系油砂中长链

- 单甲基支链烷烃及其单体碳同位素组成[J].地质论评, 2002,48(S1):218-224.
- Lu Hong, Sun Yongge, Peng Ping'an. Molecular and stable carbon isotopic compositions of long-chain monomethylalkanes from an oil sand sample in the Lunnan Oilfield, Tarim Basin, NW China[J]. Geological Review, 2002, 48(S1): 218-224.
- [23] 钱宇, 王作栋, 贾冬, 等. 烃源岩中单甲基烷烃化合物分析与鉴定[J]. 沉积学报, 2015, 33(5): 1033-1042.
- Qian Yu, Wang Zuodong, Jia Dong, et al. Analysis and identification of monomethylalkanes in source rocks[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2015, 33(5): 1033-1042.
- [24] McCarthy E D, Han J, Calvin M. Hydrogen atom transfer in mass spectrometric fragmentation patterns of saturated aliphatic hydrocarbons[J]. Analytical Chemistry, 1968, 40(10): 1475-1480.
- [25] Grice K, Audino M, Boreham C J, et al. Distributions and stable carbon isotopic compositions of biomarkers in torbanites from different palaeogeographical locations[J]. Organic Geochemistry, 2001, 32(10): 1195-1210.
- [26] 吉利明, 李剑峰, 宋之光. 鄂尔多斯盆地延长组葡萄藻的石油地质意义[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(2): 156-165.
- Ji Liming, Li Jianfeng, Song Zhiguang. Petroleum geological significance of *Botryococcus* in Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(2): 156-165.
- [27] Shiea J, Brassel S C, Ward D M. Comparative analysis of extractable lipids in hot spring microbial mats and their component photosynthetic bacteria [J]. Organic Geochemistry, 1991, 17(3): 309-319.
- [28] Robinson N, Eglinton G. Lipid chemistry of Icelandic hot spring microbial mats[J]. Organic Geochemistry, 1990, 15(3): 291-298.
- [29] Van Kaam-Peters H M E, Damsté J S S. Characterisation of an extremely organic sulphur-rich, 150 Ma old carbonaceous rock: Palaeoenvironmental implications [J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(7/8): 371-397.
- [30] 张文正, 关德师. 液态烃分子系列碳同位素地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 1997: 20-35.
- Zhang Wenzheng, Guan Deshi. Carbon isotope geochemistry of liquid hydrocarbon molecular series[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1997: 20-35.
- [31] Collister J W, Lichtfouse E, Hieshima G, et al. Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado) [J]. Organic Geochemistry, 1994, 21(6/7): 645-659.

(编辑 徐文明)



(上接第85页)

- [12] Morley C K. Evolution of large normal faults: Evidence from seismic reflection data[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(6): 961-978.
- [13] Tiercelin J J, Thuo P, Nalpas T, et al. Hydrocarbon prospectivity in Mesozoic and Early Cenozoic rift basins in central/northern Kenya [C]//AAPG International Conference and Exhibition. Cape Town, South Africa: AAPG, 2008: 10.
- [14] Neumaier M, Tiercelin J J, Nalpas T, et al. Basin analysis and petroleum systems modeling of the Lokichar Basin (Kenya) [C]//AAPG International Conference and Exhibition: The Spirit Between Continents; Energy Geosciences in a Changing World. Istanbul, Turkey: AAPG, 2014: 1.
- [15] Talbot M R, Morley C K, Tiercelin J J, et al. Hydrocarbon potential of the Meso-Cenozoic Turkana Depression, northern Kenya: II Source rocks: quality, maturation, depositional environments and structural control[J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21(1): 63-78.
- [16] Rop B K, Patwardhan A M. Hydrocarbon of source rocks evaluation study of Lokichar Basin, Northwestern Kenya[J]. Journal of the Geological Society of India, 2013, 81(4): 575-580.
- [17] Rop B K. Hydrocarbon characteristics of source rocks in Loperot-1 well, NW Kenya [C]//Exploration & Production Geology. Nairobi, Kenya: AAPG, 2011.
- [18] Tiercelin J J, Thuo P, Potdevin J L, et al. Hydrocarbon prospectivity in Mesozoic and Early - Middle Cenozoic rift basins of central and northern Kenya, Eastern Africa [C]//Gao Dengliang. Tectonics and Sedimentation: Implications for Petroleum Systems. Tulsa: AAPG, 2012: 178-207.
- [19] Tiercelin J J, Potdevin J L, Morley C K, et al. Hydrocarbon potential of the Meso-Cenozoic Turkana Depression, northern Kenya: I Reservoirs; depositional environments, diagenetic characteristics, and source rock - reservoir relationships[J]. Marine and Petroleum Geology, 2004, 21(1): 41-62.
- [20] 付广, 杨勉. 断陷盆地油气成藏模式及分布特征[J]. 石油实验地质, 2001, 23(4): 408-411.
- Fu Guang, Yang Mian. Hydrocarbon accumulation and distribution in fault basins[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2001, 23(4): 408-411.
- [21] 董荣鑫, 苏美珍. 近岸水下冲积扇相特征及实例[J]. 石油实验地质, 1985, 7(4): 294-302.
- Dong Rongxin, Su Meizhen. Characteristic of beachy underwater alluvial fan facies: With a practical example[J]. Petroleum Geology & Experiment, 1985, 7(4): 294-302.
- [22] Vétel W, Le Gall B, Johnson T C. Recent tectonics in the Turkana Rift (North Kenya): An integrated approach from drainage network, satellite imagery and reflection seismic analyses[J]. Basin Research, 2004, 16(2): 165-181.

(编辑 徐文明)