

塔里木盆地北缘下古生界 烷基环己烷分布特征

朱扬明

周中毅

(江汉石油学院)

(中国科学院地球化学研究所)

烷基环己烷类化合物在塔里木盆地北缘早古生代地层中具有较高的含量。正烷基环己烷系列化合物具平滑型、 C_{16} — C_{20} 范围内的偶碳优势型和 C_{17} — C_{21} 范围内的奇碳优势型三种分布形式；甲基正烷基环己烷系列化合物呈平滑型和 C_{17} — C_{21} 范围内的奇碳优势型分布。这两类化合物的分布可能与沉积环境性质和生物先质类型有关。

作为沉积有机质的一个组成部分，烷基环己烷系列化合物较广泛地存在于许多地质样品尤其是富含藻类生物的岩石中。Hood 等在 1959 年从原油和沉积物中检出这类化合物以后，它们的分布和成因引起了许多有机地球化学家的兴趣^[2, 4]。一些学者认为，这类化合物主要来自藻类脂肪酸的环化，它们的分布与地质时代有关^[1]。塔里木盆地北缘下古生界样品中有含量较高的正烷基环己烷系列和甲基正烷基环己烷系列化合物。这两类化合物在这些地层中具有独特的分布形式，与国外同类地层存在明显差别。

一、样品与实验

岩石样品采自塔里木盆地北缘柯坪地区和库南1井的奥陶系和寒武系（表1）。这些样品的干酪根在镜下主要呈絮状无定形物，类型为 I 型。根据固体沥青反射率、热解峰温和甲基菲指数等成熟度指标，可推知有机质演化程度较高。换算的 R^0 值列于表1。

岩石样品粉碎至100目，用苯-甲醇（2：1）混合溶剂进行索氏抽提80小时。抽提物

表1 部分岩石样品一览表

样 号	层 位	岩 性	$C_{\text{有机}}(\%)$	估计 $R^0(\%)$	产 地
8706	O_2	泥 灰 岩	0.67	1.1	柯 坪
8708	O_{1-2}	钙质泥页岩	2.15	1.2	柯 坪
8709	O_{1-2}	灰 岩	0.07	1.2	柯 坪
8716	ϵ_2	灰 岩	0.08	1.5	柯 坪
8718	ϵ_1	灰 岩	0.17	1.8	柯 坪
8723	ϵ_1	泥 岩	0.91	1.8	柯 坪
x-165	ϵ	泥 灰 岩	2.03	2.0	库南1井

本文1988年12月9日收到。

用石油醚沉淀沥青质后,用硅胶G薄板进行分离。饱和烃组分进行了GC和GC/MS分析。GC/MS分析用的是配有INCOS 2300数据处理系统的Finnigan-MAT 4515型GC-MS-C联用仪,色谱柱为28m长的SE-54石英弹性毛细管柱,电子轰击源,电子能量70eV,发射电流250 μ A。

全部实验工作是在中国科学院地球化学研究所三室完成的。

二、结果与讨论

1. 正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷的检出

所研究的三十多个样品都含有含量较高的正烷基环己烷系列化合物,但甲基正烷基环己烷系列化合物的含量较低。这两个系列化合物是根据其质谱图与文献中有关谱图^[1, 2]对比而确认的。在质谱图上(图1),正烷基环己烷的基峰为83或82,反映由正烷基环己烷断去侧链而形成的环己基($C_6H_{11}^+$)离子碎片。甲基正烷基环己烷的质谱基峰为 m/z 97,反映烷基侧链断去后形成的甲基环己基($C_7H_{13}^+$)离子碎片。一些含这两类化合物较少的样品,在其 m/z 83(82)和 m/z 79质量色谱图上常有正烷烃的碎片干扰,因而必要时要用尿素络合法将正烷烃去掉。

2. 正烷基环己烷系列化合物分布

正烷基环己烷系列化合物在样品中的碳数分布范围大多为 C_{12} — C_{33} ,主峰碳数为 C_{14} — C_{18} ,高碳数($>C_{20}$)

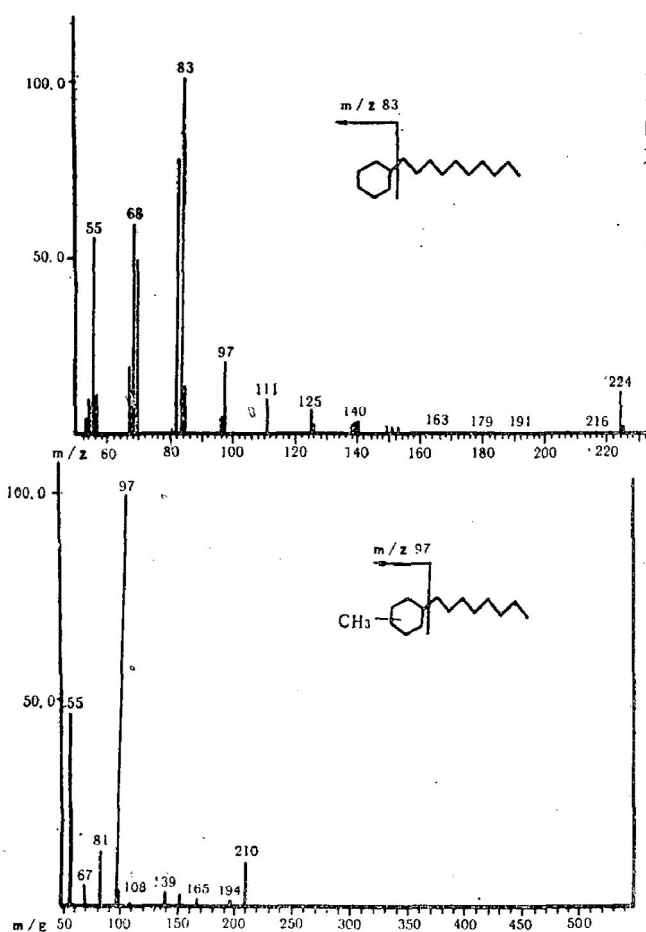


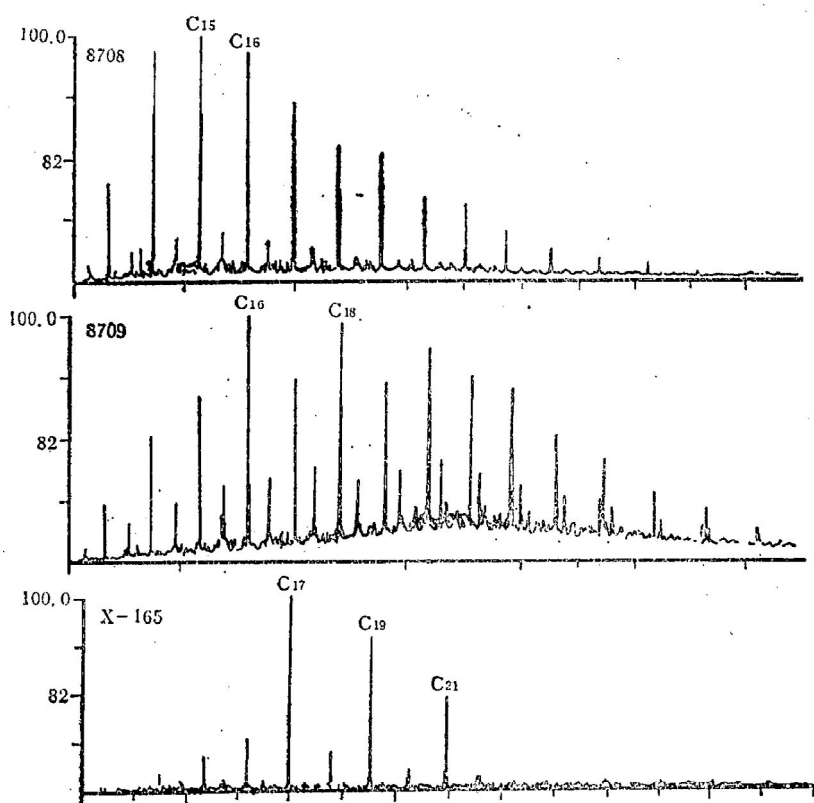
图1 正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷质谱图

化合物含量较低。

引入注意的是,本地区下古生界正烷基环己烷具有以下3种分布形式。

平滑型分布 奥陶系8708样品(图2)和寒武系8718等样品中的这个系列化合物呈平滑型分布,相似于本区相应的正烷烃(正烷烃的分布范围为 C_{11} — C_{24} ,单峰,主峰在 C_{14} — C_{17} , C_{20} 正烷烃含量远高于高碳数部分)。

偶碳优势分布 奥陶系8709样品(图2)和寒武系8716、8723等样品中的这类化合物,在 C_{16} — C_{20} 范围内具偶碳优势,文献中尚未报道过这种分布形式。对于碳酸盐岩中正烷烃的偶碳优势分布,有人曾用碳酸盐矿物能催化偶碳数脂肪酸发生 β 断裂形成偶碳

图2 m/z 82 质量色谱图

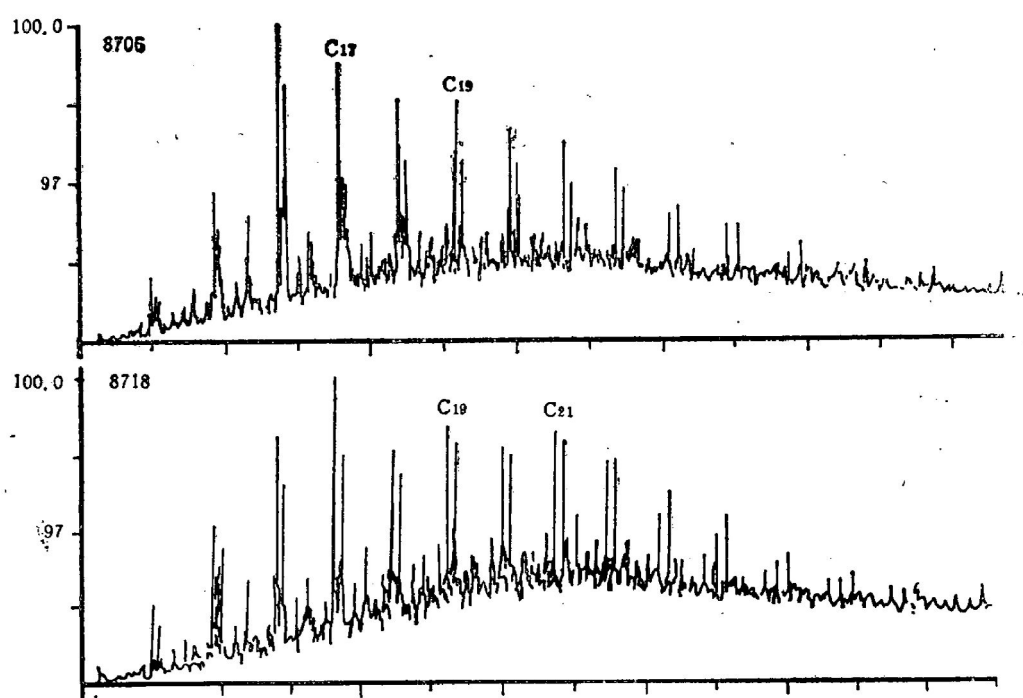
数正烷烃的机制来解释(田口一雄, 1982),但这种解释不完全适用于正烷基环己烷,因为8723泥岩样品中这个系列化合物也具偶碳优势。通过分析发现,这个系列化合物的分布与沉积环境性质有关,凡具偶碳优势的样品,其Pr/Ph比值都小于1或接近于1。据此,笔者认为在还原的沉积环境中,偶碳数脂肪酸在环化成这些化合物的过程中未发生脱羧作用而直接还原成同碳数的正烷基环己烷。这些样品中的该系列化合物的分布,与相应的正烷烃不一致(正烷烃呈平滑型分布)。

奇碳优势分布 库南1井寒武系x-165样品的正烷基环己烷具十分显著的 C_{17} 、 C_{19} 、 C_{21} 奇碳优势(图2)。这个样品的Pr/Ph值为1.03。上文曾谈到还原性沉积环境中的这类化合物具偶碳优势,但这个样品却截然不同,原因可能是这个样品的生物先质不同。据报道,嗜热酸细菌 *Bacillus acidocaldarius* 含有大量 C_{17} 、 C_{19} 的 ω -环己基直链脂肪酸(De Rosa, 1972)。这个样品的正烷基环己烷可能来自类似的细菌脂肪酸。x-165样品的热成熟度很高(R^o 约为2.0%),但该系统化合物的奇碳优势仍如此明显,可见这些先质化合物含量非常高,热成熟作用不足以改变母质生物输入特征。

本区样品中的正烷基环己烷分布明显不同于国外一些同类地层样品(北美许多奥陶系原油和生油岩的这类化合物与正烷烃一样,都在 C_{15} — C_{19} 范围内呈奇碳优势^[1, 31])。由此可以认为,它们的来源和成因与国外同类地层有所区别。

3. 甲基正烷基环己烷系列化合物分布

在 m/z 97质量色谱图上(图3),可见到甲基正烷基环己烷的每个碳数都有两个峰。

图3 m/z 97 质量色谱图

每个峰的质量基峰均为 m/z 97。根据它们的分子离子峰,确认它们为两个异构体。这类化合物由于甲基和烷基在环己环上取代的相对位置不同,可形成6个可能异构体,即顺式和反式的 1-甲基-2-烷基、1-甲基-3-烷基、1-甲基-4-烷基环己烷。谱图中各碳数的两个化合物,根据它们的质量碎片比值 m/z 96 : 97, 推测它们的烷基取代位分别在 3-和 4-位上^[2]。

这个系列化合物和正烷基环己烷系列化合物在碳数分布范围上相似,但该系列化合物的含量较低。 m/z 97 质量色谱图上,低碳数($\leq C_{22}$)部分每个碳数的前峰高于后峰,高碳数部分正相反。图 3 表明奥陶系 8706 样品中这个系列化合物呈平滑型分布,寒武系的 8718 样品具 C_{17} 、 C_{19} 、 C_{21} 奇碳优势。另外,奥陶系 8709 等样品也具 C_{17} — C_{21} 奇碳优势。从上面的叙述可知,它们的分布与正烷烃也存在差别。与国外同类地层相比^[1, 2],这个系列化合物的分布也有所不同。

4. 正烷基环己烷、甲基正烷基环己烷和正烷烃之间的成因关系

Fowler 等 (1986) 根据奥陶系原油和生油岩正烷基环己烷、甲基正烷基环己烷和正烷烃三个系列化合物分布的相似性,认为这些化合物具有共同的生物先质,都来自藻类脂肪酸。但本文研究的样品,这三类化合物的分布不一致。如图 4 所示,奥陶系 8709 样品正烷烃呈平滑分布,而正烷基环己烷呈 C_{16} 、 C_{18} 、 C_{20} 偶碳优势,甲基正烷基环己烷具 C_{17} 、 C_{19} 、 C_{21} 奇碳优势。这种分布上的差别,可能起因于形成机理和生物先质不同。这个样品中两类环己烷在分布上的不同性,可能与它们的形成过程是否涉及到脱羧过程有关。至于正烷烃分布不同于这两类化合物,可能原因是该样品正烷烃除了来自藻类脂肪酸外,还有其他的生物来源。寒武系 8718 样品的正烷烃分布和正烷基环己烷相似,都不具奇碳优势,而甲基正烷基环己烷却呈 C_{17} 、 C_{19} 、 C_{21} 奇碳优势。这种不一致性显然不能象解释 8709 样品那样来解释。看来这三类化合物之间的成因关系比较复杂,许多问题还

有待于研究。

三、结 语

采自塔里木盆地北缘地区奥陶、寒武系的30多个岩样中富含烷基环己烷系列化合物,可能来自藻类和细菌。检测到的正烷基环己烷系列化合物具有平滑型、 C_{16} — C_{20} 范围内的偶碳优势型和 C_{17} — C_{21} 范围内的奇碳优势型三种分布形式,其中偶碳优势型是首次报道的。甲基正烷基环己烷系列化合物分布呈平滑型或 C_{17} — C_{21} 范围内的奇碳优势型。这两类环己烷的分布可能与沉积环境性质和生物先质类型有关。它们同正烷烃之间的成因关系还有待于探讨。

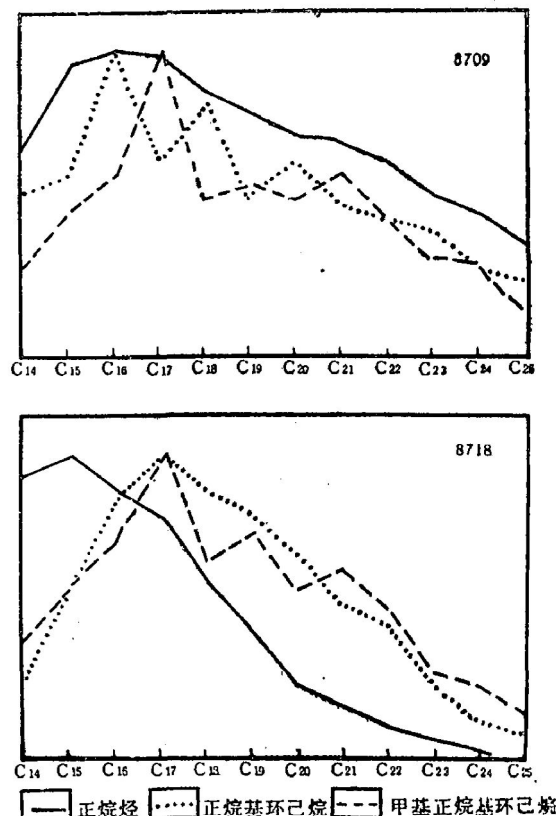


图4 正烷烃、正烷基环己烷和甲基正烷基环己烷化合物碳数分布图

参 考 文 献

- [1] Fowler, M. F. et al., 1986, Organic Geochemistry, Vol. 10, P. 815—823.
- [2] Hoffmann, C. F. et al., 1987, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 51, P. 2681—2697.
- [3] Reed, J. D., 1986, Organic Geochemistry, Vol. 10, P. 347—358.
- [4] Rubinstein, I. and Strausz, O. P., 1979, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 43, P. 1387—1392.

DISTRIBUTION OF ALKYL-CYCLOHEXANES OF LOWER PALEOZOIC IN NORTHERN MARGIN OF TARIM BASIN

Zhu Yangming

(Jiangnan Petroleum Institute)

Zhou Zhongyi

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Abstract

Lower Paleozoic sediments in the northern margin of the Tarim Basin contain abundant alkyl-cyclohexanes including n-alkyl-cyclohexanes and n-alkyl-methyl-cyclohexanes. This article discusses their distribution patterns of carbon number.