

东濮凹陷类异戊二烯烷烃及其与 沉积环境的关系

王志珍 李任伟 林大兴

(中国科学院地质研究所)

在高盐环境下沉积的地层,具有强植烷优势,规则*i*-C₂₅烷的丰度也较高,并有规则*i*-C₁₇烷,这些类异戊二烯烷烃可能来自细菌。

自从 Dean (1961) 和 Bendoraitis (1962) 在原油中发现了植烷和姥鲛烷以来,人们对类异戊二烯化合物的研究已取得了很大进展,在地层中发现了碳数范围广、结构多种多样的这类物质。但对于它们的来源以及它们与沉积环境的关系,研究得还很不够。

我们研究了东濮凹陷渐新统样品中的类异戊二烯烷烃。这些类异戊二烯烷烃的碳数范围为C₁₅—C₃₀,可能均具规则的头—尾式结构。本文试图对它们的分布特征以及它们与沉积环境的关系,作一初步探讨。

一、样品及实验条件

样品共50个,采自东濮凹陷北部卫20井、卫37-4井、濮60井、濮39井及文15-1井。其中岩心样品48个,原油样品2个(表1)。该地区渐新统沙河街组和东营组基本上是一套湖相沉积。沙四段为紫红色泥岩、粉砂岩、细砂岩和深灰色泥岩、粉砂岩。沙三段基

表1 部分样品的地质简况

样品编号	井号	层位	深度(m)	岩性	样品编号	井号	层位	深度(m)	岩性
5	卫20	Es ₃ ²	2286	泥岩	17	卫20	Es ₃ ²	2307	钙质泥岩
6	卫20	Es ₃ ²	2288	泥质粉砂岩	24	卫20	Es ₃ ³	2410.5	含泥膏岩
7	卫20	Es ₃ ²	2294	泥质粉砂岩	102	卫20	Es ₃ ³	2638	泥灰岩
8	卫20	Es ₃ ²	2296	泥岩	104	卫20	Es ₃ ³	2656	含泥膏岩
9	卫20	Es ₃ ²	2298	钙质泥岩	105	卫20	Es ₃ ³	2662	含膏泥岩
10	卫20	Es ₃ ²	2299	含泥膏岩	42	濮60	Es ₁ ^上	2260	泥灰岩
12	卫20	Es ₃ ²	2301	含泥膏岩	43	濮60	Es ₁ ^上	2264	(含膏)泥灰岩
16	卫20	Es ₃ ²	2305	含泥膏岩	36(油)	卫34-7	Es ₂	1997— 2002	原油

本文1987年6月21日收到,1988年2月10日改回

本上为深灰色至黑色泥岩、页岩和粉砂岩互层,夹厚层蒸发岩。沙二段为紫红色、灰绿色泥岩、砂岩。沙一段以灰色泥岩、页岩和砂岩为主,夹厚层蒸发岩。本文研究的岩心样品采自沙一段到沙三段。

岩样用二氯甲烷清洗表面,烘干,粉碎至约120目,用1:1甲苯-甲醇混合液(均为重蒸试剂)抽提。抽提物用硅胶H进行薄层层析分离(展开剂为重蒸正己烷),得到饱和烃组分。使用装有OV-1毛细管柱和DP型积分仪的气相色谱仪(PYE UNICAM series 304 chromatograph)进行分析鉴定,部分样品用5Å分子筛分离出支链烷烃组分,并用Finnigan 4510型或Finnigan 1020型 GC-MS-C 联机作了GC-MS分析(色谱柱为30m长的SE-54毛细管柱)。

二、结果与讨论

1. iC_{15} — iC_{30} 系列规则类异戊二烯烷烃及其地球化学意义

在东濮样品中,我们发现了一个碳数范围为 C_{15} — C_{30} 的类异戊二烯烷烃系列。丰度最大的是植烷,其次是姥鲛烷。部分样品中 iC_{25} 烷也很丰富。

我们用 iC_{25} 烷3种异构体的标样与样品分别共注,发现2, 6, 10, 14, 19—五甲基二十烷与样品形成双峰, 2, 6, 10, 15, 19—五甲基二十烷与样品形成一个不对称峰, 2, 6, 10, 14, 18—五甲基二十烷与样品形成一个对称的单峰。质谱分析表明,样品中的 iC_{25} 烷有较强的 m/e 253碎片峰,因此排除了2, 6, 10, 15, 19—五甲基二十烷的可能性。再考虑到2, 6, 10, 14, 19—五甲基二十烷标样与样品形成明显的双峰,可以肯定样品中的 iC_{25} 烷是2, 6, 10, 14, 18—五甲基二十烷,具规则的头—尾式结构。图1为样品No.36(油)的 iC_{25} 烷质谱图。

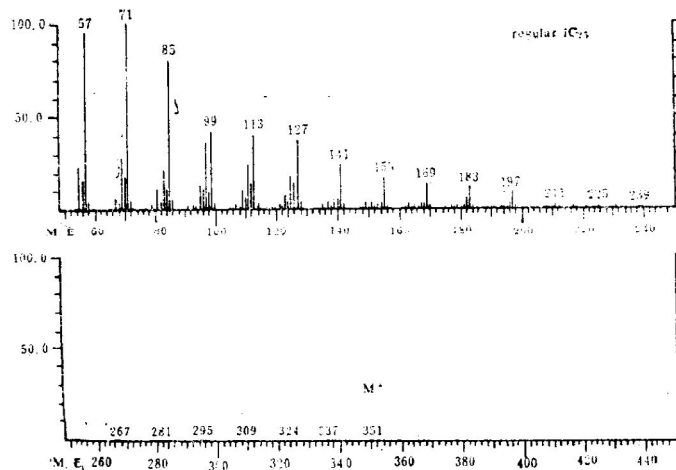


图1 样品No. 36(油) iC_{25} 烷质谱图

采用色谱-质谱的方法,我们在样品中又检出了 iC_{15} — iC_{24} 烷烃。将它们各自的质谱图与文献图谱比较^[1],可以判断它们大体上均具头—尾式规则结构。图2为样品中 iC_{17} 及 iC_{22} 烷的质谱图。由于 iC_{26} — iC_{29} 烷的含量比较低,未能得到好的质谱图,但根据保留时

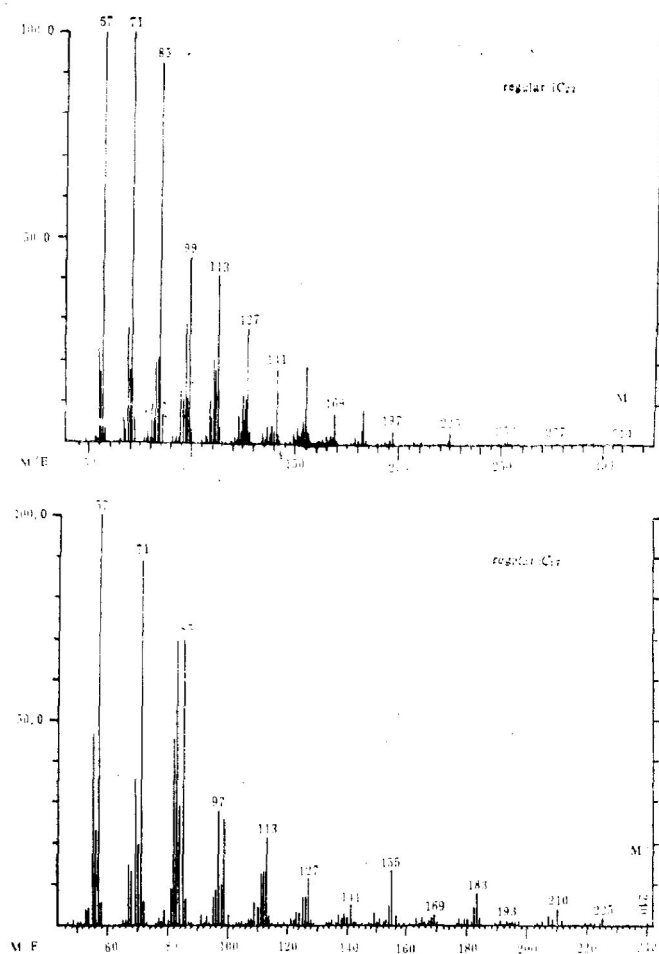


图2 样品No.36(油)的 iC_{17} 和 iC_{22} 烷质谱图

间及质谱图中有明显的 m/e 253 碎片, 推测它们也可能具有头—尾式结构^[2]。对样品中的 iC_{30} 烷, 曾用角鲨烷标样共注, 得一单峰。由于无其他异构体标样, 不能最终确定其结构。

尽管人们很早就开始了对地层中的类异戊二烯化合物的研究, 但只是在近年来, 当人们在一些古细菌的类脂体内发现了许多这类物质之后, 才进一步认识到植烷有多种来源, 某些类异戊二烯烷烃可以作为古细菌输入和发育这种古细菌的沉积环境的标志。Holzer(1979)^[3]研究分析了古细菌(包括9种甲烷菌和3种亲酸热菌)的中性类脂物, 发现它们的主要成分是 C_{15} — C_{30} 类异戊二烯烷烃。尤其是一种亲酸热菌 *Sulfolobus*, 它被检出的类异戊二烯烷全部具头—尾式规则结构。东濮样品中存在上述规则类异戊二烯烷烃, 植烷及 iC_{25} 烷的含量异常高, 特别是存在通常在岩、油样品中较少见的规则 iC_{17} 烷。大家都知道, 一般规则的 iC_{17} 烷是不易由高碳数规则的类异戊二烯骨架裂解而生成的^[4], 因此我们认为值得考虑古细菌来源的可能性。

采样地区经历过还原—强还原和高度咸化的时期。此时大部分生物种属受到抑制, 而亲盐菌等古细菌却可以十分发育。也许正是这些亲盐类古细菌是东濮样品中丰富的类

异戊二烯烷烃的主要来源。

更为有意义的是, 两个原油样品(均未遭受生物降解)中也发现了这一碳数范围的

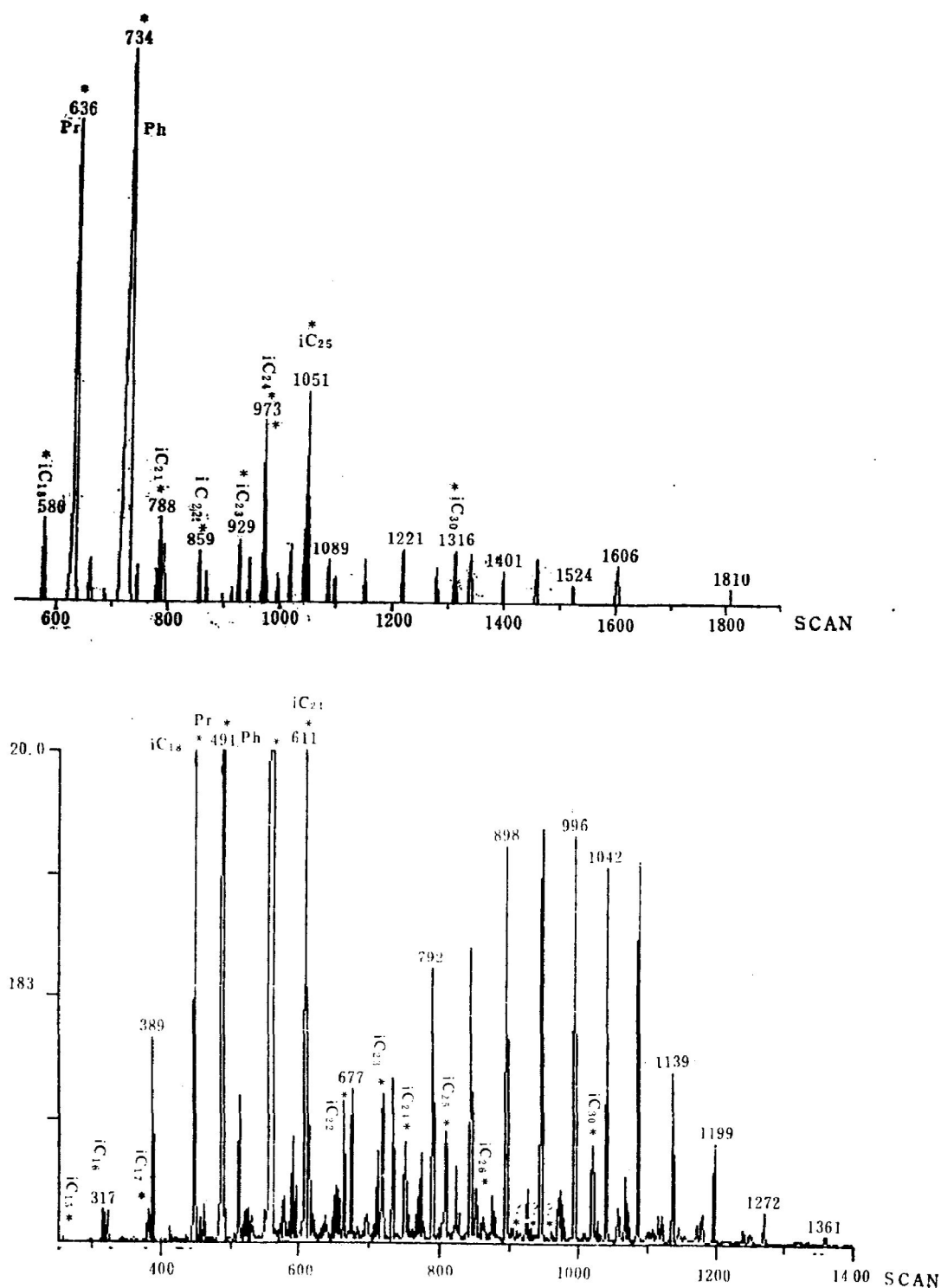


图3 m/e 183质量色谱图
上一样品No. 42, 下一样品No. 36(油)

类异戊二烯烷烃。这似乎可以表明,古细菌的输入可能在这一地区石油的形成过程中起过不可忽视的作用。

2. 强植烷优势与高盐环境

对于高盐盆地的生物标志物,国内外许多学者已做了大量的研究工作。盐湖样品高植烷的特点已引起人们重视。我们所取东濮样品普遍具有植烷优势,尤其引人注目的是膏岩样品具有很强的植烷优势。

我们对比了沉积环境不同的样品的植烷含量,发现它与沉积环境有关。沙三时是凹陷发育比较咸化的时期,但其中又间有相对淡化阶段。我们所取卫20井沙三段样品共33个,它们的Pr/Ph值均小于1,最低为0.10。以Pr/Ph对Ph/n-C₁₈作图,可将样品分为两类。第一类13个样品的Ph/n-C₁₈平均值为14.81, Pr/Ph平均值为0.21,表现出强的植烷优势。第二类20个样品的Ph/n-C₁₈、Pr/Ph平均值分别为2.48和0.51,植烷优势较弱。第一类样品包括了5个泥膏岩、1个含膏泥岩(No.10, 12, 16, 24, 104, 105)以及6个离蒸发岩层较近的样品(No.2, 7, 8, 9, 17, 26)和1个含石盐的样品(No.102),它们都是在高度咸化的条件下形成的。第二类样品无膏岩,且离蒸发岩层较远,是在相对淡化阶段形成的。濮60井沙一段主要是暗色泥岩和蒸发岩(石盐岩)。我们在其上部取了4个样品,X-射线衍射分析表明,它们均含方沸石。已经知道,方沸石经常形成于碱性盐湖中。上述含方沸石地层可能形成于较咸化的环境中。这4个样品都具强植烷优势,尤其是No.42样品,其Ph/n-C₁₈值高达43.44, Pr/Ph值仅为0.24。文15-1井沙二段基本上无蒸发岩分布,是淡化时期的沉积。所取11个样品,其Pr/Ph值为1.75—0.26,平均值为0.49,植烷优势较弱。

从以上结果可以看出,植烷优势的强弱与沉积环境密切相关,强植烷优势可以指示高盐沉积环境。

通常认为植烷主要来自叶绿素所带的植醇基,但近年来发现古细菌类脂体中的二植烷基甘油醚和二双植烷基甘油醚,都是植烷的重要来源^[5]。东濮凹陷发现的异常强烈的植烷优势很难用单一的叶绿素来源来解释。高盐环境有利于亲盐类古细菌发育,也许主要是这些亲盐菌导致了东濮样品中的强植烷优势。

3. iC₂₅规则类异戊二烯烷与沉积环境的关系

如前所述,东濮样品中存在着具头一尾式规则结构的iC₂₅烷。我们发现它在部分样品中,如膏岩及接近蒸发岩层的样品中,含量较高。最高的是濮60井的42号样品,iC₂₅/nC₂₃值达6.2, iC₂₅烷占总饱和烃的7.1%。这个样品富含方沸石,可能形成于碱性高盐环境中。我们又研究了卫20井的样品,发现6个泥膏岩、含膏泥岩样品的iC₂₅/nC₂₃平均值为0.28, iC₂₅烷平均占总饱和烃的0.45%,明显高于其他样品的平均值(0.04和0.12%)。再将它们的规则iC₂₅烷含量与植烷含量相比较,我们发现植烷含量高的样品,其规则iC₂₅烷含量一般也高。这就提出一个问题:样品中的强植烷优势与高含量的规则iC₂₅烷是否由同一种原因造成的?规则iC₂₅烷有多种来源。它可能来源于碳数大于25的具类异戊二烯骨架的前身物^[6,7],也可能直接来源于具有25个碳原子的前身物^[8]。近年来又在古细菌的类脂体中发现了它^[3]。Waples等^[8]认为,规则iC₂₅烷可能是典型泻湖型咸水环境的生物标志物,来自一种亲盐类生物。我们认为,东濮样品中高含量的

规则 iC_{25} 烷和植烷一样，可能是亲盐类古细菌活动发育的结果；高含量的规则 iC_{25} 烷，可以指示高盐沉积环境。

工作中得到国家基金委(4860115)和中原油田的支持，J.R.Maxwell 博士曾赠送 C_{25} 类异戊二烯烷烃标样，在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Philp, R. P., 1985, Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra, Elsevier Press, Amsterdam. Oxford. New York. Tokyo.
- [2] Moldowan, J.M. et al., 1979, Science, 204, 169-171.
- [3] Holzer, G. et al., 1979, J. Chromatogr., 186, 795-809.
- [4] Pat Haug et al., 1974, Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, 601-610.
- [5] Cappe, B. and Albrecht, P., 1982, Science, 217, 65-66.
- [6] Lindgren, B.O., 1965, Acta Chem.Scand., 19, 1317-1326.
- [7] Thorne, K.J.J. et al., 1966, Biochem.J., 99, 123-127.
- [8] Waples, D.W. et al., 1974, Geochim.Cosmochim.Acta, 38, 381-387.

ISOPRENOID HYDROCARBONS AND THE RELATION BETWEEN THEM AND SEDIMENTARY ENVIRONMENT

Wang Zhizhen Li Renwei Lin Daxing

(Institute of Geology, Academia Sinica)

Abstract

Studied the isoprenoid hydrocarbons of 50 Oligocene samples collected from the Dongpu Depression, the authors found that there are much of phytane, regular iC_{25} , and some regular iC_{17} in the sediments of high saline environment. They are probably derived from archaebacteria.