

塔里木盆地烃源岩干酪根的分子结构: Py-GC-MS 和甲基化-Py-GC-MS 研究*

贾望鲁** 彭平安

(中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

摘要 用 Py-GC-MS 和甲基化-Py-GC-MS 技术研究了塔里木盆地部分烃源岩干酪根的分子结构. 塔里木盆地奥陶系、三叠系干酪根的热解产物主要为正构烷烃/1-烯, 具逐渐降低的碳数分布特征, 甲基化-热解的主要产物为正构饱和脂肪酸甲酯, 具有明显的 C₁₆ 和 C₁₈ 碳数优势, 表明主要的母质来源可能是浮游藻类类脂物. 三叠系干酪根热解产物中含有较丰富的 C₂₀~C₂₆ 脂肪酸和 C₁₅~C₂₅ 正构烷烃/1-烯, 可能指示了三叠系和奥陶系干酪根母源中藻类种属上的差异. 上奥陶统干酪根 TAC1-1 的甲基化-热解产物中检出了少量的甲氧基苯羧酸甲酯类化合物, 为塔里木盆地苔藓类陆生植物最早出现于上奥陶统提供了分子证据. 奥陶系干酪根热解产物中的藿烯、17β(H)-三降藿烷、17β(H), 21α(H)-30-降莫烷和 17β(H)-莫烷的相对含量明显低于三叠系干酪根, 17α(H)-三降藿烷和 17α(H)-30-降藿烷高于三叠系干酪根, 三叠系干酪根热解产物中检出了姥鲛-1-烯, 这些结果较一致地反映了奥陶系和三叠系干酪根在结构和成熟度上的差异. 甲基化-Py-GC-MS 和 Py-GC-MS 可较全面地反映地质大分子的结构并可用于有机质类型、成熟度和油源对比等研究.

关键词 甲基化-Py-GC-MS 干酪根 分子结构 成熟度 母源 塔里木盆地

干酪根是沉积物中既不溶于含水碱性溶剂也不溶于普通有机溶剂的有机质, 占地壳有机质的 95% 以上, 是石油天然气的主要母质^[1]. 同时, 由于其大分子的特性, 干酪根在地质过程中几乎不会迁移, 与可溶有机质相比受混合、排烃和污染的作用较小, 是可靠的原生有机质^[2]. 因此, 干酪根的分子结构一直是有机地球化学研究的重点内容之一.

自 20 世纪 70 年代末, 热解-色谱(Py-GC)、热解-色谱-质谱(Py-GC-MS)联用技术逐渐成为研究干酪根分子结构的常用手段^[3], 成功地用于干酪根的类型划分^[4]、成熟度变化^[5]、母源组成^[6,7]和油源对比^[8]等研究. Py-GC-MS 和显微镜下观察的结果表明, 许多藻类细胞壁的脂肪大分子具有很强的耐降解特性, 在成岩过程中被选择性地保存下来而成为干酪根的主

2003-02-13 收稿

* 国家重点基础研究规划项目(批准号: G1999043308)和中国科学院创新方向项目(批准号: KZCX2-10)资助

** E-mail: wljia@gig.ac.cn

要贡献者^[9]。但是,干酪根在热解时会产生许多分子量和极性差异很大的化合物,如非极性的烷烃、烯烃和极性很强的醇类、羧酸类化合物。常规的色谱或色谱-质谱联用仪检测到的化合物只是热解产物的一部分,许多极性热解产物得不到理想的色谱峰,或由于吸附在热解及进样系统中而难以检测^[10-12]。此外,常规热解中有很多次级反应发生,如:含羧基化合物的脱羧、芳化产生烷烃、烯烃以及烷基苯等化合物;硫与脂链化合物反应产生含硫有机化合物^[13]。如何克服常规 Py-GC-MS 方法中的这些缺点是全面了解干酪根分子结构的关键。

Challinor^[10]用四甲基氢氧化胺(TMAH)作衍生化试剂建立了同步甲基化-热解(Simultaneous Pyrolysis-Methylation)的方法,成功地对合成聚合物中的羧酸类、酚类及醇类化合物进行了分析并广泛应用于腐殖物质^[13,14]、木质素^[15]的结构研究中。同步甲基化-热解是热辅助的化学降解过程^[16],把大分子结构中的羧酸类和酚类化合物定量地转化为对应的甲基酯或甲基醚,将脂肪醇类化合物部分转化为甲基醚,从而易于进行气相色谱分析^[10]。此外,这种方法还能防止一些次级反应的发生^[13],是研究大分子中含氧化合物结构较为理想的方法。但是这种方法用于干酪根等地质大分子结构研究的报道不多^[12,13],对古老沉积物中成熟度较高的干酪根研究更少。

本文用 Py-GC-MS 和甲基化-Py-GC-MS 技术研究了塔里木盆地奥陶系和三叠系烃源岩干酪根的分子结构,目的在于检验甲基化-热解的方法是否适用

于古老沉积物中成熟度较高的干酪根的分子结构研究,进而推断其母质特征、成熟度和形成环境。

1 样品和实验

1.1 样品

塔里木盆地是中国西北部的大型叠合盆地,发育多套不同时代的烃源岩,经历了多期次的生烃过程^[17]。塔里木盆地原油可分为海相油和陆相油两大类,海相原油可能主要来自奥陶系烃源岩^[18],陆相油主要来自侏罗系-三叠系烃源岩^[1]。样品取自塔里木盆地有关钻孔。奥陶系烃源岩来自 TAC1 井,为台缘斜坡灰泥丘相沉积的泥质泥晶灰岩或灰质泥岩;三叠系烃源岩来自 LN-1 井和 LN46 井,为深湖-半深湖相沉积的泥质岩(表 1)。镜状体反射率和镜质体反射率显示,奥陶系烃源岩处于生油高峰或生油窗后期阶段,而三叠系烃源岩则处于低成熟阶段。奥陶系烃源岩干酪根碳同位素值比三叠系干酪根的该值明显偏轻,可能反映了不同时期大气中 CO₂ 分压和沉积环境的变化。

1.2 干酪根制备

样品粉碎后用二氯甲烷/甲醇进行索氏抽提除去可溶有机质。抽提后的样品用盐酸和氢氟酸除去矿物,水洗至中性后烘干。得到的干酪根放入离心管内,用二氯甲烷/甲醇混合溶剂进行超声萃取,离心后到掉上清液,反复进行 5 遍,然后在 60° 下烘干除去溶剂,再用玛瑙研钵研磨混合均匀。

表 1 塔里木盆地烃源岩干酪根的元素、碳同位素组成及反射率值

| 样号 | 时代 | 岩性 | 深度/m | C/% | H/% | N/% | O/% | $\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$ | VRo/(%) ^{a)} |
|--------|----------------|------|------|-------|------|------|-------|--------------------------------|-----------------------|
| LN1-1 | T | 泥质岩 | 4825 | 64.07 | 5.90 | 2.49 | 10.66 | -26.95 | 0.58~0.72 |
| LN1-2 | T | 泥质岩 | 4884 | 66.11 | 4.90 | 3.01 | 12.22 | -26.98 | |
| LN46-1 | T | 泥质岩 | 4187 | 70.63 | 6.47 | 2.88 | 13.42 | -26.15 | 0.52~0.63 |
| TAC1-1 | O ₃ | 灰岩 | 4002 | 43.78 | 3.68 | 1.75 | 11.24 | -28.52 | 1.01 |
| TAC1-2 | O ₃ | 泥晶灰岩 | 4007 | 19.62 | 2.40 | 1.42 | 14.09 | -26.19 | 1.10 |
| TAC1-3 | O ₃ | 泥灰岩 | 4129 | 28.04 | 3.65 | 0.93 | 9.70 | -28.57 | 1.12 |
| TAC1-4 | O ₃ | 灰岩 | 4231 | 10.50 | 2.10 | 0.55 | 8.67 | -29.87 | 1.04 |
| TAC1-5 | O ₁ | 灰岩 | 4388 | 25.66 | 3.35 | 2.09 | 10.23 | -30.45 | — |
| TAC1-6 | O ₁ | 泥灰岩 | 4468 | — | — | — | — | — | 1.10 |
| TAC1-7 | O ₁ | 白云岩 | 4768 | 49.48 | 4.73 | 2.28 | 9.34 | -28.82 | 1.11 |

a) 反射率数据来源见本页脚注 1), 奥陶系为等效镜质体反射率

1) 梁狄刚, 张水昌, 王飞宇, 等. 塔里木盆地生油岩与油源研究. 国家“九五”重点科技攻关项目《塔里木盆地石油天然气勘探》成果报告, 1998

1.3 Py-GC-MS

将约 0.5 mg 样品置于石英管中，两端塞好玻璃棉，然后将石英管放进 CDS2000 型丝式热解仪中热解。热解从 250°C 开始，以 5°C/ms 的速率升至 710°C，停留 10 s，热解产物经 CDS1500 型接口(250°C)直接由载气带入气相色谱，载气为氦气，分流进样。色谱柱为 DB-5MS(J&W, 长 30 m, 内径 0.32 mm, 涂层 0.25 μm)，起始温度 35°C，停留 5 min，以 3°C/min 升至 300°C 并保留 20 min。GC-MS 为 Finnigan Voyager- GC8000^{TOP} 型色谱-质谱连用仪，EI 源，电子能量 70eV。石英管和玻璃棉使用之前在 500°C 下灼烧 4 h 以上。

1.4 甲基化-Py-GC-MS

样品放入石英管后，缓缓加入 15-20 ul TMAH 的异丙醇溶液(10%, Merck)浸湿样品粉末，然后在 60°C 下干燥 2 h。其他条件与常规热解保持一致。

化合物鉴定依靠质谱图和文献报道的保留时间。

2 结果

2.1 与甲基化-Py-GC-MS 技术有关的实验研究

(1) 温度的影响 甲基化-热解实质上是热辅助

的化学降解，不同类型的化学键断裂所要求的温度可能不一致，温度可能对降解产物有一定的影响。为此，本文对比了四个不同温度下的甲基化-热解产物的组成，目的在于找到研究干酪根样品理想的温度条件。

不同温度甲基化-热解的结果(图 1)表明，随着热解温度的不断降低，主要的甲基化产物-饱和正构脂肪酸甲酯的相对含量增高，而热解产物-正构烷烃/1-烯的相对含量不断降低，高碳数脂肪酸酯(C₂₀~C₃₀)的相对含量不断增加。这些结果表明，在较高的温度下热降解和甲基化试剂引发的化学降解同时发生，部分脂肪酸类化合物可能脱羧生成烷烃/烯烃。410°C 时甲基化产物的相对强度较高，但高碳数部分脂肪酸酯的相对强度与 510°C 相比反而有所降低，表明甲基化需要一定的能量才能反应完全。510°C 时氘代十六酸的甲基化-热解产物中只检测到氘代十六酸甲酯，没有检测到烷烃/烯烃类化合物以及氘代十六酸，表明 510°C 时脂肪酸不发生热降解而被完全转化为对应的脂肪酸甲酯。因此，510°C 可能是研究大分子中脂肪酸类结构比较理想的温度条件。

710°C 条件下检测到较丰富的甲氧基烷基苯(C₁~C₅)，610°C 和 510°C 时只有 C₁ 和 C₂ 甲氧基苯较强，

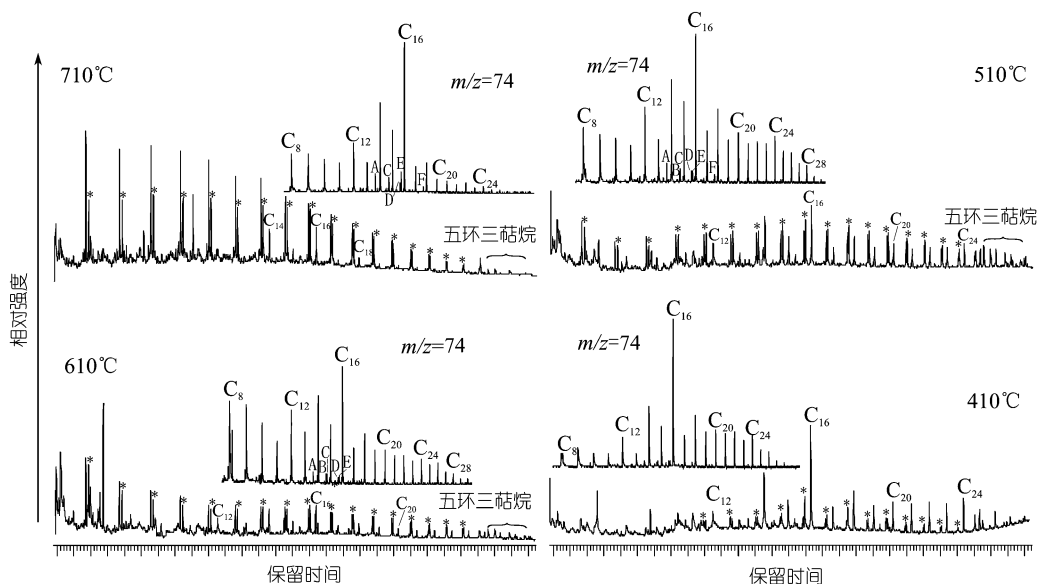


图 1 三叠系干酪根(LN46-1)在不同温度下甲基化-Py-GC-MS 总离子流图和 $m/z=74$ 质量色谱图

*代表正构烷烃。数字为正构脂肪酸甲酯中正构脂肪酸碳数。A, 11-甲基-十三脂肪酸甲酯(iso); B, 12-甲基-十四脂肪酸甲酯(iso); C, 11-甲基-十四脂肪酸甲酯(antiso); D, 13-甲基-十五脂肪酸甲酯(iso); E, 单不饱和十六脂肪酸甲酯; F, 单不饱和十八脂肪酸甲酯

410°C 时几乎检测不到甲氧基烷基苯(图 2). 甲氧基苯是以醚键连接到大分子结构中的, 这一结果表明与酯键相比, 衍生化试剂断裂醚键需要更高的能量.

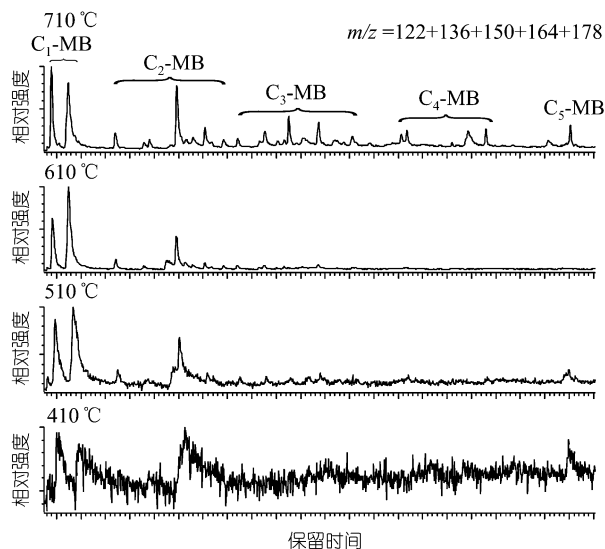


图 2 三叠系干酪根(LN46-1)在不同温度下甲基化-Py-GC-MS 产物的 $m/z=122+136+150+164+178$ 质量色谱图 MB 代表甲氧基苯

(2) 大分子中脂肪酸酯的存在型式 用 TMAH 作衍生化试剂时不能将大分子中游离态的脂肪酸酯和以酯键结合的脂肪酸区分开来, 而这两类化合物可能指示了不同的生物来源^[14]. 因此, 要用甲基化-热解技术研究干酪根的分子结构, 必须确认脂肪酸酯的存在型式. 为此, 笔者将十八酸用重氮甲烷(CH_2N_2)衍生化, 对其衍生物-十八酸甲酯进行热解, 在 610°C 和 1000°C 两个温度下都只检测到十八酸甲酯. 这表明游离态的脂肪酸酯在本文所用的热解装置中不会分解或脱羧, 可能是由于十八酸甲酯在热解接口迅速汽化被带走从而避免了热解的发生. 由此, 常规热解产物中没有检测到脂肪酸酯就证明了甲基化-热解检测到的脂肪酸甲酯是以酯键结合在大分子中的脂肪酸类化合物而非游离态的脂肪酸酯.

2.2 塔里木盆地烃源岩干酪根的 Py-GC-MS 和甲基化-Py-GC-MS 产物特征

三叠系和奥陶系干酪根热解产物总离子流图见图 3, 甲基化-热解产物总离子流图分别见图 1 和图 4.

(1) 正构烷烃/烯烃 正构烷烃/1-烯是奥陶系和三叠系干酪根的主要热解产物(图 3), 碳数范围为 7~30, 表明它们的分子结构中有丰富的烷基侧链或烷基桥. 三叠系干酪根热解产物中正构烷烃/1-烯的相对强度比奥陶系干酪根高, 在 $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{25}$ 碳数部分更为明显. 奥陶系 TAC1 井的两个干酪根差别较大, TAC1-1 的热解产物较少, 甲苯的相对含量较高. 除了正构-1-烯, 热解产物中还检出了正构的反-2-烯和顺-2-烯.

(2) 支链烷烃 三叠系干酪根热解产物中检出了 2,6-二甲基烷烃和 2,6,10-三甲基烷烃化合物, 而奥陶系干酪根的热解产物中几乎没有这类化合物(图 3), 这类化合物可能源于角鲨烯或胡萝卜素^[19].

(3) 苯系物 主要包括 C_3 和 C_4 苯系物和长链的正烷基苯、甲基-正烷基苯.

正烷基苯、甲基-正烷基苯在三叠系和奥陶系干酪根中的分布类似: 正烷基苯的碳数范围为 11~26, 相对含量逐渐降低. 甲基-正烷基苯包括三个异构体: 2-甲基-正烷基苯>3-甲基-正烷基苯>4-甲基-正烷基苯. 正烷基苯的相对强度高于甲基-正烷基苯中的任何一个异构体.

下奥陶统干酪根热解产物中 C_4 烷基苯以 1,2,3,4-四甲基苯最高, 与志留系交界处的上奥陶统干酪根 TAC1-1 以 1-甲基-4-异丙基苯最高(图 5). 奥陶系干酪根热解产物中 C_3 烷基苯的分布十分一致, 以 1,2,4-三甲苯最强.

三叠系干酪根热解产物中 C_4 烷基苯以 1-甲基-4-异丙基-苯最高, 1,2,3,4-四甲基苯次之, 与多数奥陶系干酪根明显不同, 但和上奥陶统干酪根 TAC1-1 类似. C_3 烷基苯分布类似于奥陶系干酪根, 1,2,4-三甲苯最为丰富(图 5). 例外的是干酪根 LN1-1, 其 C_4 -烷基苯具有明显的 1,2,3,4-四甲基苯优势, 但 C_3 烷基苯中以 1,2,3-三甲苯最强, 与奥陶系和其他三叠系干酪根都不同.

(4) 姥蛟-1-烯 三叠系干酪根的热解产物中检出了姥蛟-1-烯, 而奥陶系干酪根的热解产物中没有检测到这种非环类异戊二烯烃化合物(图 3). 三叠系干酪根甲基化-热解产物中姥蛟-1 烯与 14 酸甲酯共溢出, 但甲基化-热解产物中姥蛟-1 烯仍然存在.

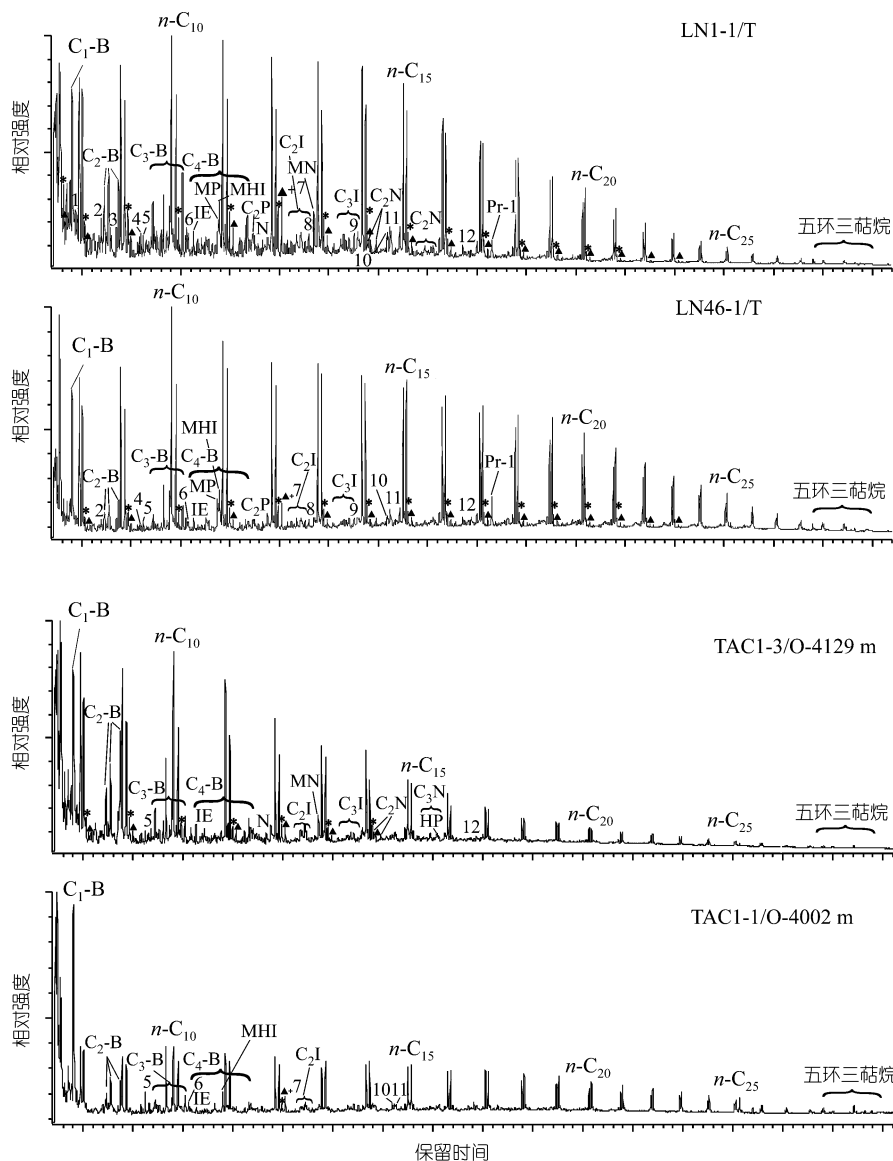


图3 干酪根 Py-GC-MS(热解温度: 710°C)总离子流图

n - C_{15} 等表示正构烷烃/1-烯碳数; *表示反式正构-2-烯; ▲表示顺式正构-2-烯。1. 2-甲基-庚烷; 2. 2, 6-二甲基庚烷; 3. 3-乙基-庚烷; 4. 2, 6-二甲基-辛烷; 5. 2-甲基-3-乙基-庚烷; 6. 2, 6-二甲基-壬烷; 7. 2, 6-二甲基-十一烷; 8. 2, 6, 10-三甲基-十一烷; 9. 2, 6, 10-三甲基-十二烷; 10, 11. 甲基-十五烷; 12. 2, 6, 10-三甲基-十五烷; Pr-1. 姥鲛-1-烯; C₁-B, 甲苯; C₂-B, 乙苯+二甲苯; C₃-B, C₃-苯; C₄-B, C₄-苯; IE, 茚; C₂I, C₂-茚; C₃I, C₃-茚; MHI, 1-乙炔基-3,5-二甲基-苯; MP, 甲基酚; C₂P, C₂-酚; N, 萘; HP, 二氢化萘; MN, 甲基萘; C₂N, C₂-萘; C₃N, C₃-萘

(5) 藿烷/藿烯 三叠系干酪根热解产物中藿烯(22,29,30-三降藿-17(21)烯, 30-降藿-17(21)烯)和17 β (H)-22,29,30-三降藿烷明显高于奥陶系干酪根, 莫烷的相对含量略高于奥陶系干酪根, 而奥陶系干酪根热解产物中17 α (H)-30-降藿烷含量最高(图6)。热解和甲基化-热解产物中都检测到相同的五环三萜类化合物, 甲基化-热解产物中没有检出萜烷酸酯

(图1, 图4)。

(6) 脂肪酸甲酯 正构的饱和脂肪酸甲酯是奥陶系和三叠系干酪根甲基化-热解的主要产物(图1, 图4), 碳数分布为7~30(脂肪酸碳数), 最高碳数为16, C₁₀~C₂₄间具偶奇优势。奥陶系与三叠系干酪根中脂肪酸的碳数分布差别较大, 510°C时三叠系干酪根甲基化产物中长链正构脂肪酸(C₂₀~C₂₆)的相对含量较

高(图 1), 而奥陶系干酪根在 710°C(图 4)和 510°C 时差别不大, >C₂₀ 的正构脂肪酸酯相对含量很低。

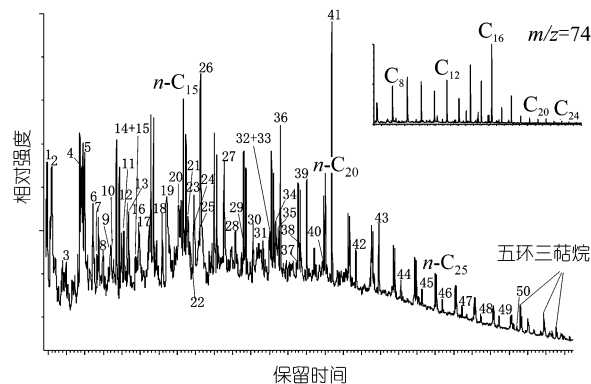


图 4 奥陶系干酪根 TAC1-1 甲基化-Py-GC-MS (热解温度: 710°C)总离子流图

n-C₁₅, *n*-C₂₀ 和 *n*-C₂₅ 分别代表正构十五, 二十和二十五烷烃. 化合物鉴定见表 2. 小图为 *m/z*=74 质量色谱图, 所标数字为正构脂肪酸酯中的正构脂肪酸碳数

此外, 干酪根甲基化-热解产物中还检测到少量的正构的单不饱和脂肪酸甲酯和异、反异脂肪酸甲酯. 正构不饱和脂肪酸甲酯只检测到 16 和 18 不饱和酸甲酯. 异构的脂肪酸甲酯只检测到碳数为 14~16 的三个异脂脂肪酸甲酯和碳数为 15 反异脂脂肪酸甲酯(图 1).

表 2 奥陶系干酪根(TAC1-1)甲基化-Py-GC-MS 产物中的化合物

| 序号 | 分子量 | 化合物 | 序号 | 分子量 | 化合物 |
|----|-----|----------------------|----|-----|------------------------|
| 1 | 122 | 甲氧基甲苯 | 26 | 194 | 苯二酸二甲酯 |
| 2 | 122 | 甲氧基甲苯 | 27 | 214 | 正十二酸甲酯 |
| 3 | 136 | C ₂ -甲氧基苯 | 28 | 208 | 甲基苯二酸二甲酯 |
| 4 | 136 | 苯甲酸甲酯 | 29 | 196 | 二甲氧基苯甲酸甲酯 |
| 5 | 136 | C ₂ -甲氧基苯 | 30 | 228 | 正十三酸甲酯 |
| 6 | 158 | 正辛酸甲酯 | 31 | 198 | C ₅ -萘 |
| 7 | 150 | C ₃ -甲氧基苯 | 32 | 224 | 甲氧基苯二酸二甲酯 |
| 8 | 150 | C ₃ -甲氧基苯 | 33 | 242 | 11-甲基-十三脂脂肪酸甲酯(iso) |
| 9 | 128 | 萘 | 34 | 224 | 甲氧基苯二酸二甲酯 |
| 10 | 150 | C ₃ -甲氧基苯 | 35 | 226 | 三甲氧基苯甲酸甲酯 |
| 11 | 150 | 甲基苯甲酸甲酯 | 36 | 242 | 正十四酸甲酯 |
| 12 | 150 | C ₃ -甲氧基苯 | 37 | 256 | 12-甲基-十四脂脂肪酸甲酯(iso) |
| 13 | 172 | 正壬酸甲酯 | 38 | 256 | 11-甲基-十四脂脂肪酸甲酯(antiso) |
| 14 | 144 | C ₂ -萘 | 39 | 256 | 正十五酸甲酯 |
| 15 | 144 | C ₂ -萘 | 40 | 270 | 13-甲基-十五脂脂肪酸甲酯(iso) |
| 16 | 144 | C ₂ -萘 | 41 | 270 | 正十六酸甲酯 |
| 17 | 142 | 甲基萘 | 42 | 284 | 正十七酸甲酯 |
| 18 | 186 | 正癸酸甲酯 | 43 | 298 | 正十八酸甲酯 |
| 19 | 166 | 甲氧基苯甲酸甲酯 | 44 | 312 | 正十九酸甲酯 |
| 20 | 166 | 甲氧基苯甲酸甲酯 | 45 | 326 | 正二十酸甲酯 |
| 21 | 156 | C ₂ -萘 | 46 | 340 | 正二十一酸甲酯 |
| 22 | 156 | C ₂ -萘 | 47 | 354 | 正二十二酸甲酯 |
| 23 | 200 | 正十一酸甲酯 | 48 | 368 | 正二十三酸甲酯 |
| 24 | 180 | 甲氧基甲基苯甲酸甲酯 | 49 | 382 | 正二十四酸甲酯 |
| 25 | 180 | 甲氧基甲基苯甲酸甲酯 | 50 | 396 | 正二十五酸甲酯 |

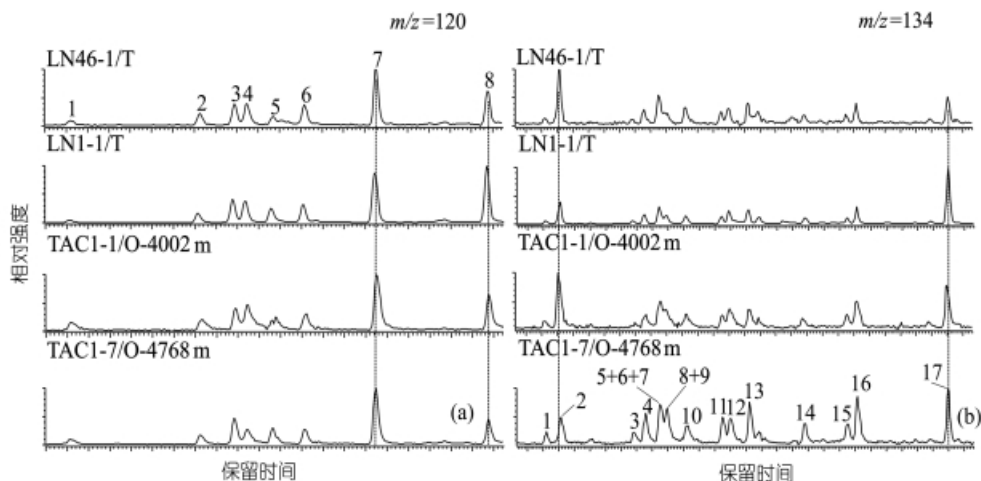


图 5 干酪根 Py-GC-MS(热解温度 710°C)*m/z*=120 和 *m/z*=134 质量色谱图

(a) 1. 异丙基苯; 2. 丙基苯; 3. 1-甲基-3-乙基苯; 4. 1-甲基-4-乙基苯; 5. 1,3,5-三甲基苯; 6. 1-甲基-2-乙基苯; 7. 1,2,4-三甲基苯; 8. 1,2,3-三甲基苯. (b) 1. 1-甲基-3-异丙基苯; 2. 1-甲基-4-异丙基苯; 3. 2,3-二乙基苯; 4. 1-甲基-3-丙基苯; 5~7. 1,4-二乙基+1-甲基-4-丙基+丁基苯; 8, 9. 1,3-二甲基-5-乙基苯; 10. 1-甲基-2-丙基苯; 11. 1,4-二甲-4-乙基苯; 12. 1,3-二甲-4-乙基苯; 13. 1,2-二甲-4-乙基苯; 14. 1,2-二甲-3-乙基苯; 15. 1,2,4,5-四甲基苯; 16. 1,2,3,5-四甲基苯; 17. 1,2,3,4-四甲基苯

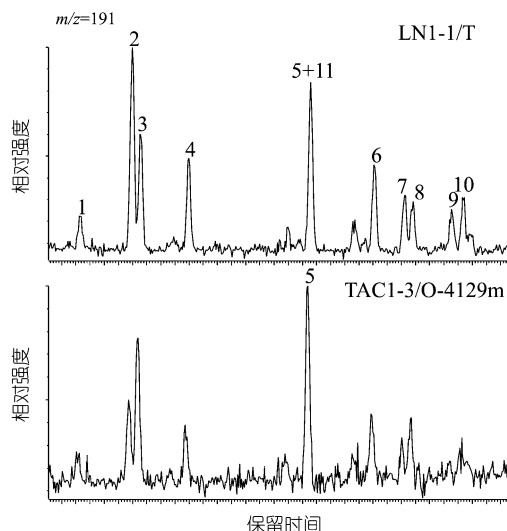


图 6 干酪根 Py-GC-MS (热解温度:710°C) $m/z=191$ 质量色谱图

1. 18 α (H)-22, 29, 30-三降藿烷; 2. 22, 29, 30-三降藿-17(21)烯; 3. 17 α (H)-22, 29, 30-三降藿烷; 4. 17 β (H)-22,29,30-三降藿烷; 5. 17 α (H)-30-降藿烷; 6. 17 β (H), 21 α (H)-30-降藿烷; 7. 藿-13(18)烯; 8. 17 α (H)-藿烷; 9. 藿-21 烯; 10. 17 β (H)-藿烷; 11. 30-降藿-17(21)烯

(7) 甲氧基烷基苯 主要为 $C_1\sim C_3$ 的甲氧基苯, 所有的样品中都没检测到明确指示木质素来源的二甲氧基或三甲氧基苯系列的化合物(图 2, 图 4)。

(8) 苯羧酸酯 三叠系和奥陶系干酪根甲基化-热解产物中检测到少量的苯羧酸酯类化合物, 主要是苯二酸二甲酯, 其次是苯羧酸甲酯和甲基苯羧酸甲酯, 其余苯多羧酸甲酯几乎检测不到。但接近志留系的上奥陶统干酪根 TAC1-1 中苯二酸二甲酯的相对含量明显高于其他奥陶系干酪根(图 4)。

值得注意的是, 上奥陶统干酪根 TAC1-1 的甲基化-热解产物中还检出了甲氧基、二甲氧基、三甲氧基的苯羧酸甲酯, 甲氧基甲基苯羧酸甲酯和甲氧基苯二酸二甲酯(图 4), 其他奥陶系干酪根的甲基化-热解产物中都没有检测到这类化合物。

3 讨论

3.1 化合物在干酪根结构中的键合形式及其来源

(1) 脂肪类脂物 正构烷烃/烯烃可能主要来源于藻类耐降解的脂肪类生物聚合物, 尽管在原始生物体中只占很小的比例, 但由于选择性保存作用而

在干酪根中的形成过程中得到富集^[11]。

干酪根中的脂肪酸类化合物可能来自于沉积阶段早期部分蚀变的类脂物, 这些类脂物直接源于活体有机质。它们以酯键结合在干酪根的大分子结构中(图 7(a)), 由于干酪根大分子的空间保护作用而保存下来^[11]。本文所用的奥陶系干酪根成熟度为 1.0~1.1, 也检出了丰富的脂肪酸甲酯, 表明干酪根中酯键结合的脂肪酸在热成熟作用中是相当稳定的。正构的饱和脂肪酸甲酯最高碳数为 16, 具偶奇优势, 指示它们主要来源于藻类类脂物。

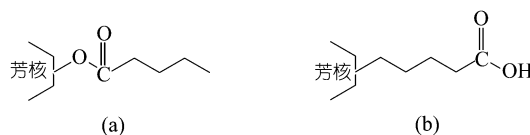


图 7 干酪根中的脂肪酸类化合物结构示意图

干酪根的甲基化-热解产物中检出碳数为 14, 15, 16 的异脂肪酸甲酯和碳数为 15 的反异脂肪酸甲酯, 指示了细菌输入的特征^[11]。碳数为 15 的异、反异脂肪酸甲酯在胡敏素的甲基化-热解产物中也有报道, 它们和短链脂肪酸甲酯来源于细菌活动^[14]。

与饱和脂肪酸相比, 不饱和脂肪酸不是靠羧基形成的酯键结合到大分子中(图 7(b)), 而是以醚键或碳-碳键结合到大分子中的脂肪酸, 在甲基化-热解过程中除了羧基的甲基化反应外还同时发生醚键断裂或自由基裂解而产生不饱和脂肪酸甲酯。

干酪根热解产物中的长链烷基苯以正烷基苯和 2-甲基-正烷基苯为主, 来自具有线性碳结构的类脂物, 通过环化和芳化作用形成长链烷基苯^[6]。

(2) C_3 和 C_4 苯系物 多数奥陶系干酪根 C_3 和 C_4 烷基苯的分布特征与法国第三系 Mulhouse II 型干酪根类似^[6], C_4 烷基苯中 1,2,3,4-四甲基苯最强, 可能是大分子键合的二芳类胡萝卜素的裂解产物(图 8)。

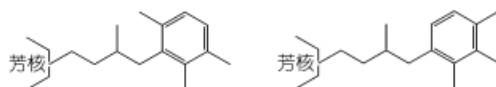


图 8 干酪根中的 1,2,3,4-四甲基苯分子结构示意图

C_3 烷基苯的分布都以 1,2,4-三甲苯最强, 指示了

α -质体醌的贡献,它在藻类和蓝细菌中广泛分布^[6]。

上奥陶统干酪根 TAC1-1 和多数三叠系干酪根热解产物中 C_4 烷基苯以 1-甲基-4-异丙基-苯最高. 1-甲基-4-异丙基-苯的优势在煤的热解产物中很特征,可能指示了陆生高等植物的输入,另一种来源可能是真菌中的松油醇^[6]. 煤的热解产物中 C_3 烷基苯以 1,2,3-三甲苯最强,与塔里木干酪根有明显区别. 干酪根热解产物中尽管检测到少酚类化合物,但没有发现能明确指示高等植物来源的证据,如甲氧基酚和高碳数烃类. 因此, C_4 -烷基苯具有的 1-甲基-4-异丙基-苯优势可能指示了来自真菌中松油醇的贡献(图 9).

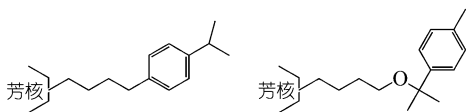


图 9 干酪根中的 1-甲基-4-异丙基苯分子结构示意图

(3) 姥鲛-1-烯和藿烷/藿烯 干酪根热解产物中姥鲛-1-烯的前身物可能是烃源岩抽提物或原油中具姥鲛烷和植烷骨架的化合物^[5,7,12]. 塔里木盆地三叠系干酪根的热解和甲基化-热解产物中都检测到姥鲛-1-烯,表明姥鲛-1-烯前身物不是以酯键结合在干酪根大分子结构中. 热解产物中只检出姥鲛烯而无姥鲛烷,说明它可能不是以碳-碳键结合到干酪根大分子中. 姥鲛-1-烯可能主要以醚键结合到干酪根大分子结构中(图 10),来源于维生素 E 或植醇侧链^[7,12].

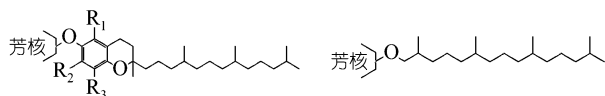


图 10 干酪根中的姥鲛烷结构示意图

甲基化-热解产物中没有检出藿烷酸酯,表明这类化合物不是以酯键结合到干酪根中的. 藿烯的检出表明它们可能以醚键结合到干酪根大分子上(图 11),藿烷型的五环三萜类化合物主要来自原核生物(细菌和真细菌)的膜脂类^[1].

干酪根热解产物中只检出了部分藿烷类化合物,没有检测到甾烷类化合物,可能是生物体中细胞膜选择性保存的结果^[20]. 同时,与萜类化合物相比甾烷类化合物热稳定性较差,在热解过程中甾烷类化合物的

分解以及干酪根成熟度较高也可能是造成这种结果的原因之一.

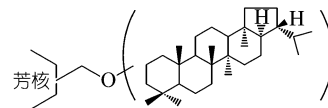


图 11 干酪根中的甲氧基烷基苯结构示意图

(4) 甲氧基烷基苯 甲氧基烷基苯在干酪根中的原始结构是烷基酚或以醚键结合的烷基苯(图 12). 酚类化合物的来源并不仅限于木质素,糖、蛋白质也可能是酚类化合物的来源^[21]. 海洋沉积物腐殖质、浮游生物腐殖质的热解产物中也含有一定量的酚类化合物,一些典型的海洋藻类如粘球型藻的瞬间热解产物中也检出了烷基酚和烷基间苯二酚类型的化合物,这些酚类化合物不可能是高等植物木质素来源的^[21,22]. 高等植物木质素的特征甲基化-热解产物是邻二甲氧基或邻三甲氧基苯. 塔里木盆地奥陶系和三叠系干酪根甲基化-热解产物中没有检测到多甲氧基苯表明甲氧基烷基苯可能主要来源于藻类而非木质素.

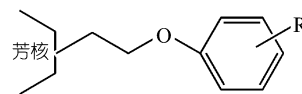


图 12 干酪根中的甲氧基烷基苯结构示意图

(5) 苯羧酸酯 苯羧酸甲酯和甲氧基取代的苯羧酸甲酯类化合物在腐殖酸、木质素、煤的甲基化-热解产物中比较常见(图 13),通常认为来源于高等植物中的木质素,是木质素大分子的结构单元 C_3 侧链氧化过程的最终产物^[11,12]. 木质素可能最早出现在苔藓类植物中^[1]. 塔里木盆地晚奥陶世地层中发现了苔藓植物压缩化石、管状体、三缝孢叶表皮角质层等早期陆生植物存在的证据^[1]. 上奥陶统干酪根 TAC1-1 的甲基化-热解产物中甲氧基苯羧酸类化合物的检出可能反映了干酪根母质中苔藓类低等陆生植物的贡献,为塔里木盆地陆生植物最早出现于晚奥陶世提供了分子证据.

甲氧基苯羧酸、二甲氧基苯羧酸、三甲氧基苯羧酸可能分别是对羟基酚、邻甲氧基酚(guaiacol)和丁香

1) 见 36 页脚注

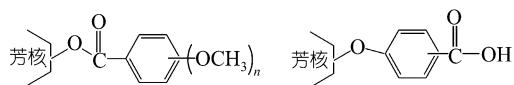


图 13 干酪根中的苯羧酸类化合物分子结构示意图

酚(Syngyl)或它们衍生物的氧化产物, 甲氧基苯二酸甲酯可能是邻甲氧基酚氧化程度更高的产物. 奥陶系干酪根 TAC1-1 的甲基化-热解产物中甲氧基苯羧酸(甲氧基甲基苯羧酸)最丰富, 二甲氧基苯羧酸、甲氧基苯二酸基和三甲氧基苯羧酸含量相当, 反映其原始结构主要为甲氧基酚, 与草本植物特征类似^[15]. 因此, 塔里木盆地奥陶系出现的苔藓类陆生植物在结构上可能与草本植物类似.

3.2 干酪根成熟度的差别

干酪根的含水热解模拟研究表明, 随温度升高残余干酪根瞬间热解产物中姥鲛烯的含量显著降低, 到 300℃ 时已检测不到姥鲛烯^[5,7]. 奥陶系干酪根热解产物中未检出姥鲛烯的原因可能是其成熟度高(表 1).

奥陶系干酪根热解产物中的藿烯、17β(H)-22, 29, 30-三降藿烷、莫烷类化合物的相对含量明显低于三叠系干酪根, 17α(H)-22, 29, 30-三降藿烷和 17α(H)-30-降藿烷的相对含量高于三叠系干酪根, C₂₇ 和 C₂₉ 藿烯/藿烷比值低于三叠系干酪根, 这些特征与干酪根瞬间热解产物中藿烷类化合物随成熟度升高的变化规律一致^[23], 热稳定构型随成熟度增加而含量增高. 奥陶系干酪根的等效镜质体反射率比三叠系干酪根的镜质体反射率高约 0.5%, 热解产物中藿烷类化合物与反射率所反映的成熟度差异相吻合. 因此, 对于沉积环境和时代不同的烃源岩, 其干酪根热解产物中藿烷/藿烯类化合物的相对分布仍可用于成熟度指示. 但由于我们获得的样品未能构成完整的成熟度序列, 这类化合物能否定量指示成熟度变化有待进一步研究.

3.3 干酪根的形成环境

二芳类胡萝卜素以 S, O 和 C 键结合在大分子结构中, 是营光合作用的绿硫细菌 *Chlorobiaceae* 进行光合作用的重要色素. 绿硫细菌通常生活在中等盐度-超盐度的富含硫酸盐和硫化物的水体中, 是一种

强的还原环境, 如黑海^[24]. 下奥陶统到上奥陶统干酪根热解产物中 1,2,3,4-四甲基苯相对含量的降低(图 5)可能反映了海水盐度和还原程度的减小.

三叠系干酪根尽管形成于陆相湖泊环境, 但热解产物中没有高等植物输入的证据, 尤其是高等植物木质素的输入, 其母质可能主要来源于陆相湖泊中的浮游藻类. 热解产物中脂肪类化合物十分丰富, 表明它们形成于有利于有机质保存的还原环境. 与多数三叠系干酪根不同, 干酪根 LN1-1 的 C₄ 烷基苯具有明显的 1, 2, 3, 4-四甲基苯优势, C₃ 烷基苯中以 1, 2, 3-三甲苯最强(图 5), 这种分布形式与白垩纪 Jurfed Darawish 海相油页岩 II-S 型和中新世 Monterey 页岩 II-S 型干酪根热解产物^[6]特征十分类似, 可能指示了强还原环境. 干酪根热解产物中 C₃ 和 C₄ 烷基苯分布可能反映了沉积环境的细微变化.

三叠系干酪根中长链脂肪类化合物(C₁₅-C₂₅ 的正构烷烃/1-烯和 C₂₀-C₂₆ 的正构饱和脂肪酸)的相对含量明显高于奥陶系干酪根, 可能指示了母源藻类脂肪类脂物组成上的差异. 奥陶系 Kukersite 型干酪根热解产物中正构烷烃/1-烯具有逐渐降低的碳数分布特征, 一般以 C₇ 或 C₉ 最丰富, 主要来自藻类 *G. prisca*^[22]. 而第三系 Messel 页岩干酪根热解产物中正构烷烃/1-烯具有明显的双峰式分布, 除了较丰富的低碳数烃类(<C₁₅)外, C₂₂~C₂₅ 的正构烷烃/1-烯也比较高, 可能主要来自一种绿藻 *Tetraedron minimum*^[20]. 三叠系干酪根母源中可能有类似的绿藻存在.

4 结论

本文对塔里木盆地烃源岩干酪根进行了在线 Py-GC-MS 和甲基化-Py-GC-MS 分析. 研究表明, 奥陶系干酪根热解产物中的藿烯、17β(H)-三降藿烷、莫烷类化合物的相对含量明显低于三叠系干酪根, 17α(H)-三降藿烷和 17α(H)-30-降藿烷高于三叠系干酪根, 三叠系干酪根热解产物中检出了姥鲛-1-烯, 这些结果较一致地反映了奥陶系和三叠系干酪根成熟度上的差异. 奥陶系、三叠系干酪根的热解产物主要为正构烷烃/1-烯, 甲基化-热解的主要产物为正构饱和脂肪酸甲酯, 表明主要的母质来源可能是浮游藻类脂物. 奥陶系和三叠系干酪根热解产物中正构

烷烃/烯烃和正构脂肪酸酯在碳数分布上的不同可能反映了母源藻类组成上的差别。上奥陶统干酪根 TAC1-1 的甲基化-热解产物中检出了甲氧基苯甲酸甲酯系列的化合物,表明苔藓类陆生植物在干酪根形成过程中有一定的贡献,为塔里木盆地陆生植物最早出现于晚奥陶世提供了分子证据。

因此,甲基化-热解技术不仅适用于年轻、成熟度低的干酪根样品的结构研究,也同样适用于古老沉积物干酪根分子结构研究。研究表明,相对于单一的 Py-GC-MS 方法,甲基化-Py-GC-MS 和 Py-GC-MS 的综合研究可以获得更多的结构信息,指示 Py-GC-MS 和甲基化-Py-GC-MS 技术可以用来进行油源对比、母源组成和成熟度等研究。

参 考 文 献

- Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 131~132, 147~150
- Van de Meent D, Brown S C, Philips R P, et al. Pyrolysis-high resolution gas chromatography and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry of kerogens and kerogens precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1980, 44: 999~1013
- Larter S R, Soli H, Douglas A G, et al. Occurrence and significance of Prist-1-ene in kerogens pyrolysates. *Nature*, 1979, 279: 405~408
- Larter S R, Senftle J T. Improved kerogens typing for petroleum source rock analysis. *Nature*, 1985, 318: 277~280
- Van Grass G, De Leeuw J W, Schenck P A. Kerogen of Toarcian shales of the Paris Basin: A study of its maturation by flash pyrolysis techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45: 2465~2474
- Hartgers W A, Sinninghe Damste J S, De Leeuw J W. Geochemical significance of alkylbenzene distribution in flash pyrolysates of kerogens, coals, and asphaltenes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58: 1759~1775
- Koopans M P, Rijpstra W I C, Klapwijk M M, et al. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristine and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 1089~1104
- Behar F, Pelet R. Pyrolysis similarities between kerogens and asphaltenes from related rock extracts and oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1985, 8: 173~187
- Derenne S, Largeau C, Hatcher P G. Structure of *Chlorella fusca* algaenan: relationship with ultralaminae in lacustrine; species- and environment-dependent variations in the composition of fossil ultralaminae. *Organic Geochemistry*, 1992, 18: 417~422
- Challinor J M. A pyrolysis-derivatization-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1989, 16: 323~333
- Del Rio J C, Martin F, Gonzalez-Vila F J, et al. Chemical structure investigation of asphaltenes and kerogens by pyrolysis-methylation. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 1009~1022
- Kralert P G, Alexander R, Kagi R I. An investigation of polar constituents in kerogens and coal using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with *in situ* methylation. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 627~639
- Saiz-Jimenez C. Reactivity of the aliphatic humic moiety in analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 955~961
- Grasset L, Guignard C, Ambles A. Free and esterified aliphatic carboxylic in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetramethylammonium acetate. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 181~188
- Clifford D J, Carson D M, Mckinney D E, et al. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry*, 1995, 23: 169~175
- De Leeuw J W, Baas M. The behavior of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures: flash pyrolysis or flash chemolysis? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, 26: 175~184
- Xiao X, Liu D, Fu J. Multiple phases of hydrocarbon generation and migration in the Tazhong petroleum system of the Tarim basin, People's Republic of China. *Organic Geochemistry*, 1996, 25: 191~197
- Zhang S C, Hanson A D, Moldowan J M, et al. Paleozoic oil-source rock correlations in the Tarim basin, NW China. *Organic Geochemistry*, 2000, 31: 273~286
- Gohring K E H, Schenck P A, Engelhardt E D. A new series of isoprenoid isoalkanes in crude oils and cretaceous bituminous shales. *Nature*, 1967, 215: 503~505
- 傅家谟, 秦匡宗. 干酪根地球化学. 广州: 广东科技出版社, 1995. 310~314
- Wilson M A, Philp R P, Gillam A H, et al. Comparison of structures of humic substances from aquatic and terrestrial sources by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1983, 47: 497~502
- Derenne S, Largeau C, Casadevall E, et al. Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician marine, type II/I kerogens. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 873~888
- Philp R P, Gilbert T D. Source rock and asphaltene biomarker characterization by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry-multiple ion detection. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49: 1421~1432
- Summons R E, Powell T G. *Chlorobiaceae* in Paleozoic seas revealed by biological markers, isotopes and geology. *Nature*, 1986, 319: 763~765