

文章编号: 1000-0550(2017)04-0843-10

doi: 10.14027/j.cnki.cjxb.2017.04.018

长直链烷基苯及其异构体母质来源研究及地球化学意义

张婷^{1,2}, 王作栋¹, 钱宇^{1,2}, 王永莉¹, 王晓锋¹, 李晓斌¹

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

摘要 烷基苯系列化合物广泛分布在岩石圈中,但其母质来源和指示意义仍存在一定争议。对四川盆地晚三叠世须家河组和鄂尔多斯盆地晚三叠世延长组烃源岩样品进行了岩石热解及 GC-MS(GC-MS-MS)分析,检测出一系列的长直链烷基苯及其异构体。烃源岩基本地球化学参数表明四川盆地和鄂尔多斯盆地样品均遭受过较强程度的微生物降解作用,有机质类型以腐殖腐泥型为主,埋藏期间经历过一定程度的黏土矿物催化作用,以弱氧化的淡水沉积为主。此外,两个研究区样品中长直链烷基苯及其异构体的相对含量呈现出相反分布模式,在前人研究基础上并结合研究区烃源岩沉积环境和热演化背景,认为烷基苯系列化合物可能来自于类脂化合物(如脂肪酸和脂肪醇)或简单芳烃化合物与类脂化合物的反应,且热作用会导致长直链烷基苯向其异构体转化。综合以上研究表明长直链烷基苯及其异构体可以作为一种指示有机质热演化程度和母质来源的有效参数。

关键词 长直链烷基苯; 异构烷基苯; 成因机制; 热演化程度; 生物标志化合物

第一作者简介 张婷,女,1991年出生,博士研究生,油气地球化学,E-mail: coral_zting@sina.cn

通讯作者 王作栋,男,高级工程师,E-mail: wangzuo_dong@163.com

中图分类号 P618.13 **文献标识码** A

0 引言

有关烷基苯系列化合物在原油和烃源岩抽提物中的检出时有报道,并在部分样品中以较高的丰度存在。Ishiwatari 和 Fukushima(1979)最早在海洋沉积物的热模拟产物中发现烷基苯类化合物^[1]。此外,部分学者在美洲第三纪、白垩纪和石炭纪的煤中也检出了烷基苯的同系物^[2]。国内学者也对烷基苯系列化合物做了研究并取得了一定成果,彭平安等^[3]在江汉盆地的膏盐沉积物中就检出了烷基苯类化合物,以及同碳数异构烷基 iC_{23} , iC_{26} 和 iC_{27} , 认为烷基苯的形成途径不一定与正构烷烃相同,并将其作为判别成化环境的指标之一。傅家谟等^[4]发现富含壳质组(包括孢粉体、树脂体、木栓质体和角质体)的苏桥残植煤中富含烷基苯,碳数分布范围在 $C_{13} \sim C_{35}$; 张爱云等^[5]分析黑色页岩时,也检出了以烷基甲苯为主的烷基苯类化合物,并认为其反映了过成熟干酪根的性质;唐千运等^[6]在南海沉积物的烷烃组分中同样检测出烷基苯系列化合物。通过比较不同成因煤中烷基苯类化合物的差异,认为其相对丰度可作为沉积

环境和成熟度的标志^[7]。林青等^[8]在楚雄盆地的沥青样品中检测到具偶碳优势的长直链烷基苯,认为烷基苯的分布特征与热演化无关。而赵欣等^[9]在鄂尔多斯盆地的油砂样品中发现长链烷基苯及其异构体,并认为其形成和分布受热演化程度的影响。张水昌等^[10]在塔里木古生代的油藏中同样发现了一系列烷基苯,并认为其来源于生物体内的酯类化合物。近年来,有关烷基苯的研究逐渐增多,但相较于其他生物标志化合物,其母质来源和形成机理仍未形成统一观点,因而在古沉积环境、油气成藏和现代沉积等研究中的应用仍有一定的局限性。

对四川盆地中部晚三叠世须家河组($T_3x^1 \sim T_3x^3$ 和 T_3x^6)和鄂尔多斯盆地晚三叠世延长组(T_3y)烃源岩地球化学特征研究中发现:两个地区样品的正构烷烃之间均分布有丰度较高的碳数分布范围在 $C_{15} \sim C_{23}$ 的长直链烷基苯系列化合物,其中异构烷基苯(即苯基烷烃)也异常发育。本文针对两个地区烃源岩样品中烷基苯分布的差异,结合研究区沉积环境和有机地球化学指标,对长直链烷基苯及其异构体形成的可能途径及地球化学意义进行探讨。

收稿日期: 2016-08-10; 收修改稿日期: 2016-11-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.41072106); 兰州油气资源研究中心“十三五”创新基金(No.135CCJJ20160523); 甘肃省重点实验室专项(No.1309RTSA041) [Foundation: National Natural Science Foundation of China, No.41072106; The 13th Five-Year Innovation Foundation of Lanzhou Center for Oil and Gas Resource, No.135CCJJ20160523; The Key Laboratory Project of Gansu Province, No. 1309RTSA041]

1 样品与实验

1.1 样品

研究样品采自四川盆地中部合川—广安地区晚三叠世须家河组($T_3x^1 \sim T_3x^3$ 和 T_3x^6)和鄂尔多斯盆地东南部晚三叠世延长组长7段(T_3y),样品的基本信息见表1。通过甲基菲指数计算的镜质体反射率 R_c (%),合川—广安样品为1.06%~1.33%,已达到成熟阶段的中后期;而东探样品为0.77%和0.84%,处于成熟阶段前期。川中地区晚三叠世须家河组为浅水三角洲沉积,整个须家河组分为六段,即须一段至须六段。其中,须一、须三、须五段以黑色页岩为主,为须家河组主要烃源岩和盖层,须二、须四、须六段以中—细粒砂岩为主,是须家河组主要储集层段^[11-12]。合川—广安样品基本地球化学特征:有机碳含量(TOC)为0.65%~28.86%,最高热解温度 T_{max} 值为482℃~533℃, S_1+S_2 值为0.19~17.47 mg/g,氢指数(HI)20~108 mg/g。鄂尔多斯盆地长7段处于湖盆发育的全盛时期,为浅湖—半深湖沉积相,是延长组的主要烃源岩层^[13-14]。东探样品基本地球化学特征:有机碳含量(TOC)为0.47%和1.21%,热解峰温 T_{max} 值为444℃和446℃, S_1+S_2 值为0.29 mg/g和1.37 mg/g,氢指数(HI)51 mg/g和104 mg/g(表1)。根据陈建平等(1997)发表的《煤系有机质生烃潜力评价标准探讨》可知^[15],这两个地区的有机质类型均为III型干酪根。Peters *et al.*^[16]认为干酪根热成熟度 T_{max} 和镜质体反射率是否一致可以作为判断样品原生性的指标。本文研究的样品干酪根热成熟度与

计算的镜质体反射率较一致,说明样品中的有机质未受到后期混入,是原生的有机质。

1.2 实验方法

首先,将块状样品用氯仿淋洗三遍,以除去表面可能存在的污染物。淋洗后将样品粉碎至大于100目,用氯仿索氏抽提72 h,抽提物用正己烷沉淀沥青质后将可溶有机质经硅胶:氧化铝(体积比3:1)柱色层分离,分别以正己烷、二氯甲烷和甲醇洗提出饱和烃、芳烃和非烃,由于长链烷基苯含较长烷基侧链,因而极性介于芳烃和饱和烃之间,使用正己烷进行长时间的洗脱,可将其冲入饱和和烃组分中。将饱和和芳烃馏分进行GC-MS分析,由于甾萜烷含量较低,使用GC-MS-MS进一步分析。

测试条件:气相色谱—三重四级杆串联质谱联用仪(Agilent7890B-7000B),色谱柱为HP-5MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),载气:高纯氦,载气流量1.2 mL/min;程序升温:初始温度80℃,保持1 min,以4℃/min升至290℃,在290℃恒温35 min。无分流进样,进样量:1 μL,溶剂延迟3.5 min。质谱离子源为增强型EI源;离子源温度230℃;四极杆温度为150℃;离子源电离能70 eV;质谱与色谱接口为280℃。扫描方式:全扫描(Scan)和多反应监测(MRM),多反应监测(MRM)方式扫描时,碰撞能量为25 eV。谱库为NIST11L。

2 结果与讨论

2.1 基本地球化学特征

图1为研究区代表性样品饱和烃总离子流图

表1 样品地质背景和基础地球化学参数

Table 1 Geological background and basic geochemical parameters of hydrocarbon source rocks

序号	盆地	井号	深度/m	层位	岩性	S_1+S_2 /(mg/g)	$T_{max}/^{\circ}C$	TOC/%	HI/(mg/g)	R_c /%
1	四川	合川 149	2 217.85~2 218.08	T_3x^3	黑色泥岩	9.73	482	8.70	108	1.26
2			2 236.52~2 240.96	T_3x^3	碳质泥岩	17.47	495	28.86	59	1.20
3			2 239.10~2 239.31	T_3x^3	黑色泥岩	0.19	512	0.65	28	1.19
4			2 244.52~2 255.12	T_3x^3	碳质泥岩	0.67	508	1.89	34	1.26
5			2 405.55~2 407.13	T_3x^1	碳质泥岩	11.50	498	22.06	51	1.13
6			2 421.85~2 425.50	T_3x^1	黑色泥岩	0.94	514	3.70	25	1.06
7			2 429.74~2 431.57	T_3x^1	碳质泥岩	0.42	533	2.07	20	1.07
1		合川 2	2 274.47~2 278.10	T_3x^2	泥岩	0.34	507	1.05	30	1.14
2			2 280.75~2 280.89	T_3x^2	泥岩	0.39	505	1.06	34	1.09
1		广安 102	1 970.92~1 973.67	T_3x^6	粉砂质泥岩	0.75	487	1.46	48	1.33
2			2 036.63~2 036.76	T_3x^6	碳质泥岩	5.56	485	7.63	69	1.26
1	鄂尔多斯	东探 008	8~17/58	T_3y^7	黑色页岩	1.37	446	1.21	104	0.84
2			8~58/58	T_3y^7		0.29	444	0.47	51	0.77

注: R_c (%) = $0.6 \times MPI_1 + 0.4$, $MPI_1 = 1.5 \times (3 - MP + 2 - MP) / (9 - MP + 1 - MP + P)$ 。

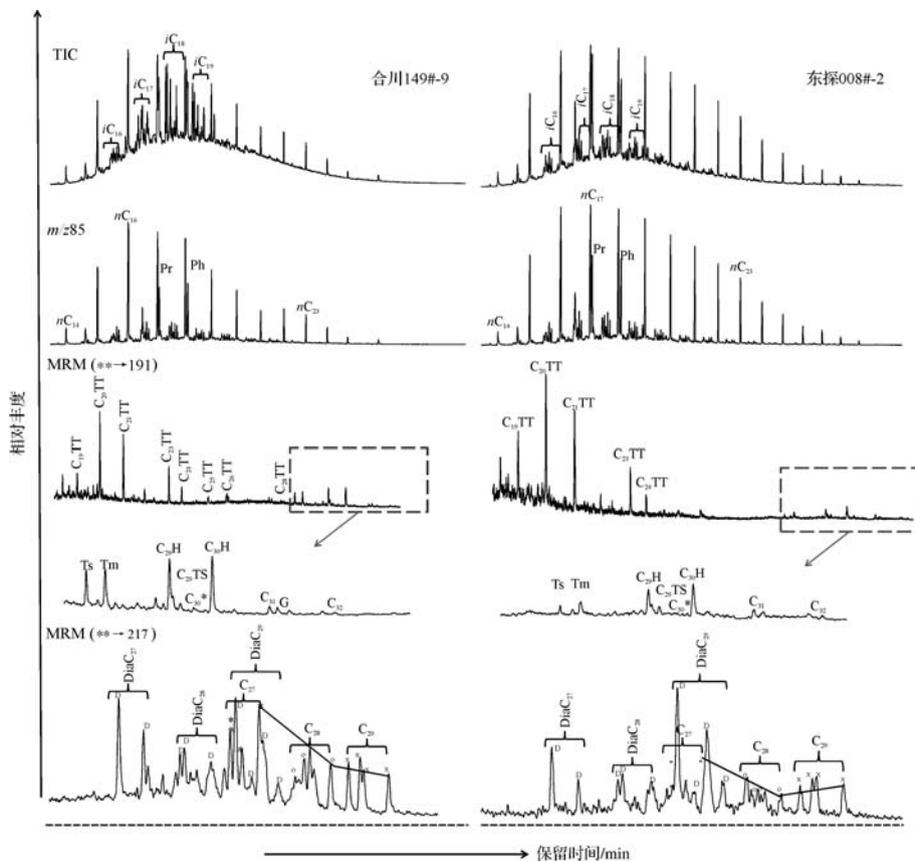


图1 样品饱和烃总离子流图(TIC)和质量色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram and mass chromatograms for saturated hydrocarbons of samples

(TIC图)、正构烷烃(m/z 85)、萜类(m/z 191)和甾类(m/z 217)质量色谱图。两个地区样品的TIC图均存在明显的UCM“鼓包”(即未分辨的复杂混合物),这被认为是微生物降解的有力证据,“鼓包”的大小能反映出微生物降解程度的强弱^[17-19]。从合川—广安与东探样品的TIC图上可以看出两个地区烃源岩样品均遭受过一定程度的微生物降解作用,且降解程度相近。

TIC图和 m/z 85质量色谱图中以正构烷烃和类异戊二烯烷烃为主。其中合川—广安样品正构烷烃碳数分布在 $C_{13-14} \sim C_{25-30}$,呈单峰型分布,主峰碳为 C_{16-17} ,无奇偶优势, $\sum nC_{22-}/\sum nC_{23+}$ 值为3.31~11.88, OEP₁₅₋₁₉值为0.85~0.95, Pr/Ph值为0.83~0.98;东探008样品正构烷烃碳数分布在 $C_{14} \sim C_{29-30}$,呈单峰型分布,主峰碳为 C_{17-18} ,无奇偶优势, $\sum nC_{22-}/\sum nC_{23+}$ 值为2.05和4.99, OEP₁₅₋₁₉值为0.96, Pr/Ph值均为1.05(表2)。

合川—广安地区和东探样品三环萜烷(Tricyclic terpane, TT)丰度远远大于五环萜烷(除合川149-2),

其中三环萜烷碳数分布范围在 $C_{19}TT \sim C_{28}TT$ (东探样品未检出 $C_{28}TT$),以 C_{20} 为主峰,未检出四环萜烷。五环萜烷丰度极低,在GC-MS分析中,绝大多数五环萜烷在Scan和SIM扫描模式下均无法检出。利用GC-MS-MS多反应监测模式(MRM)更好的选择性和更高的灵敏度^[20-21]等特征对样品进行分析,检测到 $C_{27} \sim C_{31}$ 藿烷(缺失 C_{28}),但相对含量较低,以 $C_{29}H$ 或 $C_{30}H$ 为主峰,伽马蜡烷(G)含量很低,伽马蜡烷指数($G/C_{30}H$)在0.05~0.12之间,表明有机质沉积水体以淡水—微咸水环境为主。此外,部分样品中还能检测到 $18\alpha(H)-30$ 降新藿烷($C_{29}Ts$)和 $17\alpha(H)-30$ 重排藿烷(C_{30}^*),这类化合物是在亚氧化环境经氧化和黏土矿物催化形成^[22]。

m/z 217质量色谱图中,两个研究盆地均以 $C_{27} \sim C_{29}$ 规则甾烷和重排甾烷为主,未检出孕甾烷和升孕甾烷。重排甾烷相对含量高于同碳数的规则甾烷。 $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(S+R)$ 的比值为0.42~0.55, $C_{29}\beta\beta/\alpha\alpha + \beta\beta$ 比值为0.46~0.56,表明样品已达到成熟阶段(表2)。合川—广安地区样品的规则甾烷主要呈“L”型

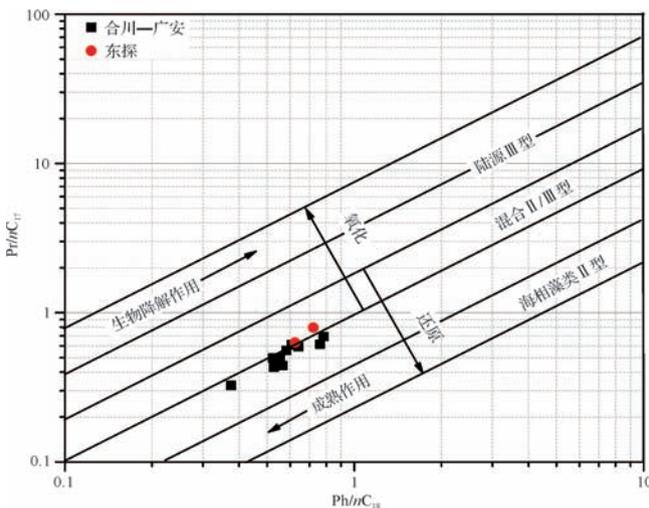
表2 样品饱和烃地球化学参数

Table 2 Geochemical parameters of saturated hydrocarbon of samples

序号	盆地	井号	碳数	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Pr/nC ₁₈	$\frac{\sum C_{22-}/}{\sum C_{23+}}$	OEP ₁₅₋₁₉	G/C ₃₀ H	C ₂₉ 20S/ (S+R)	C ₂₉ ββ/ (αα+ββ)	规则甾烷/%		
												C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉
1	四川	合川 149	14~25	0.98	0.5	0.55	11.88	0.91	0.08	0.47	0.54	54	26	20
2			14~30	0.96	0.56	0.58	3.94	0.92	0.12	0.45	0.46	32	30	38
3			14~28	0.92	0.49	0.56	5.20	0.95	0.12	0.47	0.53	49	27	24
4			14~27	0.88	0.61	0.61	4.09	0.85	0.09	0.55	0.55	59	27	14
5			14~26	0.83	0.62	0.76	5.32	0.91	0.09	0.46	0.50	49	26	25
6			14~28	0.84	0.69	0.78	3.38	0.88	0.11	0.42	0.51	44	25	31
7			13~29	0.85	0.59	0.64	3.31	0.89	0.06	0.49	0.52	55	25	20
1		合川 2	14~25	0.88	0.43	0.53	7.38	0.92	0.12	0.5	0.51	59	23	18
2			14~26	0.84	0.44	0.57	5.80	0.95	0.05	0.48	0.51	57	25	18
1		广安 102	13~27	0.91	0.33	0.38	4.99	0.93	0.08	0.47	0.5	50	27	23
2			13~26	0.95	0.5	0.52	7.18	0.9	0.11	0.47	0.53	53	28	19
1	鄂尔多斯	东探 008	14~30	1.05	0.8	0.72	2.05	0.96	0.04	0.49	0.56	46	24	30
2			14~29	1.05	0.63	0.62	4.99	0.96	0.03	0.49	0.56	48	25	27

分布(部分呈“V”字型),表明有机质以水生藻类来源为主,高等植物有少量贡献;东探样品的规则甾烷主要呈“L”型分布,表明其母质来源以菌藻类为主(图1)。

以上结果表明,合川—广安样品与东探样品沉积条件相似。即埋藏于淡水环境,有机质来源以水生藻类或细菌为主,干酪根类型为腐殖腐泥型,Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈关系图(图2)也得到相似的结论^[23],此外,研究样品均遭受过一定程度的微生物降解作用,高丰度的重排甾烷证明其在埋藏期间遭受过较强的黏土催化作用^[22]。

图2 Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈关系图Fig.2 Plot of pristane/nC₁₇ vs. phytane/nC₁₈

2.2 长直链烷基苯及其异构体

2.2.1 组成与分布

TIC 图中,两个研究区样品除检出常规的正构烷

烃,甾萜烷等生物标志化合物外,在 nC₁₅~nC₁₉之间还检出了丰度较高的烷基苯系列化合物,其中四川样品的异构烷基苯(即苯基烷烃)丰度要明显高于东探样品(图3)。烷基苯类型主要为长直链烷基苯和异构烷基苯,相同碳数的异构烷基苯(C_i)成簇出现,每组有五个异构烷基苯和一个直链烷基苯(C_{i-1}),每组峰的直链烷基苯比异构烷基苯少一个碳原子,并且不同碳数异构烷基苯每组峰中化合物的出峰顺序相同、化合物结构相似。同碳数异构烷基苯(C_i)出峰的先后顺序依次为第6、5、4、3和2碳原子上具有苯基的异构体,且前四个异构烷基苯的丰度较高。此外,3-苯基和2-苯基异构烷基苯之间还存在碳数为 C_{i-1}的直链烷基苯。

长直链烷基苯特征离子峰为 m/z 92,并含有一定丰度的 m/z 91 离子碎片(m/z 91 的相对丰度小于 m/z 92),而异构烷基苯特征离子峰为 m/z 91(2-苯基异构烷基苯特征离子峰为 m/z 105),并含有一定丰度的 m/z 91+14n(1≤n)离子碎片,对比 m/z 91 和 m/z 92 质量色谱图(图3,注:不同色谱图保留时间不同),以及异构烷基苯 MRM 图谱(图3,4),可以发现,四川样品的长直链烷基苯碳数分布范围为 C₁₅~C₁₉,主峰碳为 C₁₆,异构烷基苯的丰度大小均为:iC₁₈>iC₁₉>iC₁₇,且异构烷基苯丰度明显大于长直链烷基苯;而东探样品与四川样品不同,长直链烷基苯碳数分布范围为 C₁₄~C₂₃,主峰碳为 C₁₆₋₁₇,异构烷基苯的分布范围为 C₁₆~C₁₉,丰度大小为:iC₁₈>iC₁₉>iC₁₇>iC₁₆(或 iC₁₈>iC₁₉=iC₁₇>iC₁₆),且异构烷基苯丰度明显小于长直链烷基苯,烷基苯化合物色谱质谱鉴定

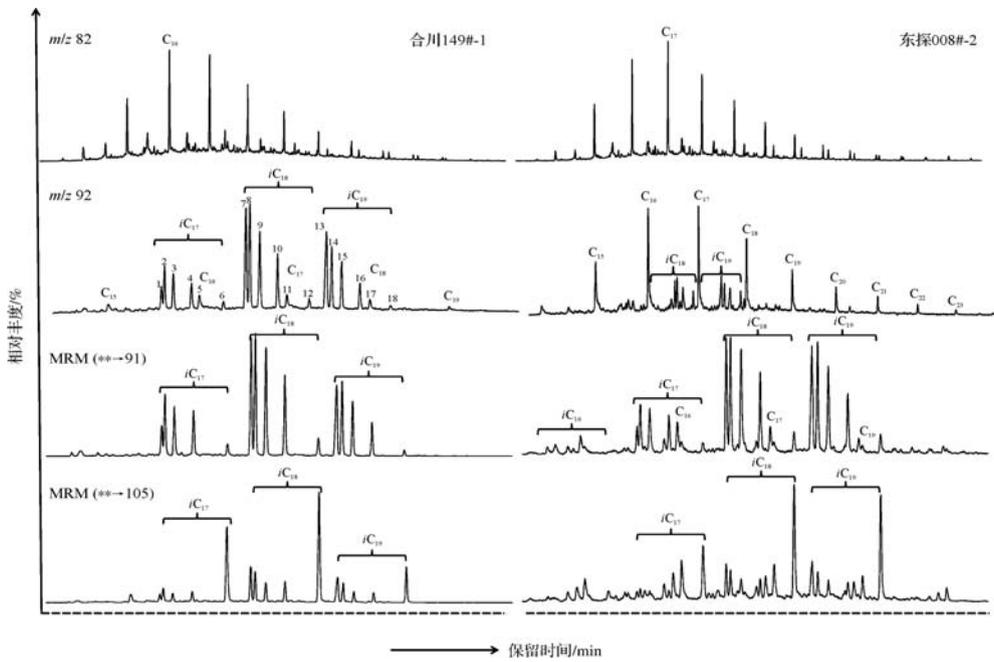


图 3 烷基环己烷和烷基苯质量色谱图

Fig.3 Mass chromatograms of alkylcyclohexane and alkylbenzene

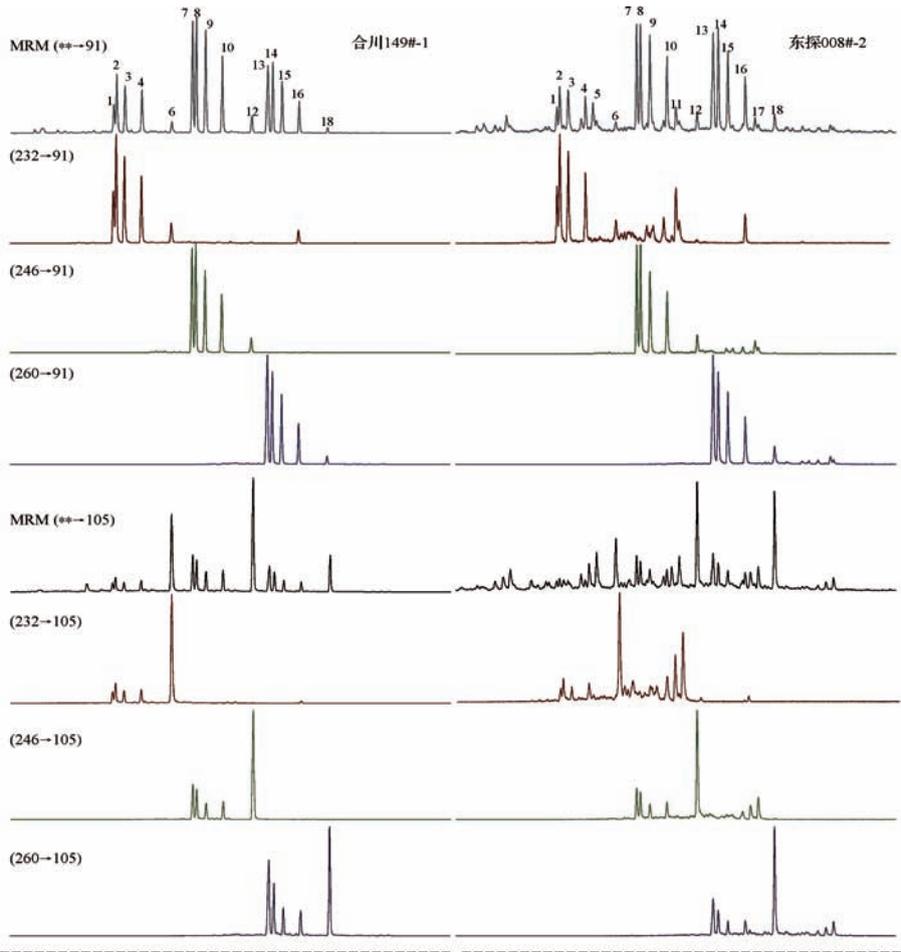


图 4 异构烷基苯 MRM 色谱图

Fig.4 MRM chromatograms of branched alkylbenzene

列于表3,鉴定结果参照美国NIST11L谱库。

表3 烷基苯化合物色谱—质谱鉴定表
Table 3 Identification of chromatography-mass spectrometry of alkylbenzene compounds

峰号	分子式	特征离子	分子量	化合物名称	结构式
1	C ₁₁ H ₂₄	91	232	6-苯基-十一烷	
2	C ₁₁ H ₂₄	91	232	5-苯基-十一烷	
3	C ₁₁ H ₂₄	91	232	4-苯基-十一烷	
4	C ₁₁ H ₂₄	91	232	3-苯基-十一烷	
5	C ₁₁ H ₂₄	92	218	1-苯基癸(十)烷	
6	C ₁₁ H ₂₄	91、105	232	2-苯基-十一烷	
7	C ₁₁ H ₂₄	91	246	6-苯基-十二烷	
8	C ₁₁ H ₂₄	91	246	5-苯基-十二烷	
9	C ₁₁ H ₂₄	91	246	4-苯基-十二烷	
10	C ₁₁ H ₂₄	91	246	3-苯基-十二烷	
11	C ₁₁ H ₂₄	92	232	1-苯基-十一烷	
12	C ₁₁ H ₂₄	91、105	246	2-苯基-十二烷	
13	C ₁₁ H ₂₂	91	260	6-苯基-十三烷	
14	C ₁₁ H ₂₂	91	260	5-苯基-十三烷	
15	C ₁₁ H ₂₂	91	260	4-苯基-十三烷	
16	C ₁₁ H ₂₂	91	260	3-苯基-十三烷	
17	C ₁₁ H ₂₂	92	246	1-苯基-十二烷	
18	C ₁₁ H ₂₂	91、105	260	2-苯基-十三烷	

2.2.2 成因探讨

(1) 长直链烷基苯成因探讨

关于长直链烷基苯的形成机制目前有四种观点:

1) 直链脂肪酸在成岩过程中环化脱羧形成烷基环己烷,进而脱氢芳构化形成烷基苯;2) 在喜酸热菌和化石藻中存在环烷基脂肪酸,因而直接从细菌膜类脂物输入环己基脂肪酸并通过脱羧、芳构化作用形成烷基苯;3) 单环芳烃与偶碳数脂肪酸(还原产物)和/或偶碳数伯醇通过加成反应烷基化形成芳环取代的烷基苯系列化合物;4) 胡萝卜素降解以及萜类化合物的重排产生烷基苯^[2,8,24-25]。

以藻类和低等浮游生物为母质的沉积物一般具有一元脂肪酸,并呈C₁₂~C₂₀低碳数脂肪酸为主的特征,主峰为C₁₆,高碳数脂肪酸相对丰度较低。而以高等植物为母质的沉积物中的一元脂肪酸以双峰型分布,以C₂₃~C₃₂的高碳数脂肪酸为主,主峰为C₂₆^[26]。本次实验样品有机质以腐殖腐泥型为主,直链烷基苯分布范围与沉积物中脂肪酸的碳数分布较一致,表明样品中长链烷基苯的前身可能是菌藻类或高等植物类脂化合物中的脂肪酸。对比m/z 82质量色谱图(图3)可见,烷基环己烷的分布与烷基苯的碳数分布范围一致,尤其是东探样品,进一步表明烷基苯很可能是由烷基环己烷演化而来。

Schulze *et al.*^[27]在德国西部的煤样中发现偶碳数长链烷基环己烷占优势,并且这一分布特征不受成熟度的影响。他们认为这一特征并非是由酸性还原作用所致,而是由喜热菌及化石藻中以奇碳数环己烷基脂肪酸进行脱羧作用形成的偶碳数烷基环己烷。烷基环己烷的芳构化作用是烷基苯的一个重要来源,但本实验中烷基环己烷并未表现出偶碳优势,因而喜酸热菌及化石藻可能不是研究区烷基苯的来源。

在成岩作用阶段,简单的芳烃化合物在矿物催化作用下与脂肪酸或醇可以进行烷基化反应,从而生成烷基苯;在深成作用早期,长链偶碳数伯醇通过自由基反应与干酪根中的苯、甲苯进行烷基化作用也可形成烷基苯^[8]。Williams *et al.*^[28]认为相比于长链脂肪酸和陆源烯烃,醇更容易发生烷基化反应。段毅等^[29]在南沙海洋现代沉积物中检出了C₉~C₂₈的一系列直链烷基醇,具有很强的偶奇优势,并存在含量较低的支链烷基醇(iC₁₅~iC₂₃)。在本次实验中,烷基苯并未显示出偶奇优势,这可能是直链烷基醇与甲苯类芳烃化合物反应的结果,或是直链烷基醇偶奇优势性降低后与苯进行了烷基化反应,支链烷基醇的碳数分布(iC₁₅~iC₂₃)与异构烷基苯碳数分布(iC₁₆~iC₁₉)较为一致,暗示醇类化合物与简单芳烃化合物反应可能是烷基苯的又一来源。Venkatesan *et al.*^[30]在印度洋安达曼弧后盆地的石油热液中检出了与本文相同的异构烷基苯,他认为其前驱物可能是沉积物中的脂肪酸或醇类化合物。

Callegos *et al.*^[2]认为,类胡萝卜素在微生物作用下能够形成烷基苯,Ellis *et al.*^[24]提出萜类化合物在芳构化反应时通过A环的重排作用能够产生烷基苯,卢松年等^[25]也曾提出正脂肪酸和低分子量的萜类在沉积初期一定的化学条件下能形成烷基苯。本次实验中未检出胡萝卜素,因而该化合物可能不是研究区烷基苯形成的前身物,萜类化合物(二萜和三萜)含量较高,但与文中烷基苯的分布差异较大,不排除其生成烷基苯的可能,推测有更广的来源。

(2) 异构烷基苯成因探讨

实验表明,异构烷基苯与长直链烷基苯在热演化过程中的相对丰度变化有较好的对应关系。四川样品的R_c(%)值较高,其长直链烷基苯丰度低,异构烷基苯丰度高,而东探样品R_c(%)值较四川样品低,异构烷基苯丰度较低,长直链烷基苯丰度高。Peng *et al.*^[31]在对一种名为Opti-Fluor的闪光液进行GC-MS分析时,检出了与本次实验分布相似的烷基苯系列化

合物,并发现烷基苯(即苯基烷烃)中的第三、四碳原子之间的键较易断裂,且同碳数烷基苯异构体最大的不同在于每个链上 CH_2 基团的数量不同,而 CH_2 基团从长链到短链上的转移可以使分子更加对称,增加分子的对称性。以烷基苯中较短烷基链上的碳原子数目为横坐标,分别比较同碳数烷基苯中不同异构体的相对含量(图 5:A 为 $\text{C}_{17}\text{H}_{28}$ 中异构体相对含量变化, B 为 $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ 中异构体相对含量变化, C 为 $\text{C}_{19}\text{H}_{32}$ 中异构体相对含量变化),总体趋势为异构体的含量随着对称性的提高逐渐增大(表 4)。此外, $\text{C}_{19}\text{H}_{32}$ 异构体的相对含量变化与对称性正相关性较好, $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ 次之, $\text{C}_{17}\text{H}_{28}$ 异构体相对含量呈现出先增大后减小的趋势,且两个地区烃源岩样品各异构体相对含量变化趋势相同,说明其形成途径相似。三个碳数异构体相对含量与对称性的趋势图可以说明,高碳数的烷基苯较容易形成对称性异构体,且短链上碳数为 4 的异构烷

基苯丰度最大,即 5-苯基取代烷烃较易形成。

异构烷基苯可能有以下三种形成途径:一是支链烷基醇与简单芳烃化合物经烷基化反应形成异构烷基苯;二是简单芳烃化合物,或线型的类脂化合物如脂肪酸,脂肪酸甲酯,蜡酯,烷烃/烯烃等相互反应而形成^[32];三是长链烷基苯通过单分子均裂、 β -断裂和逆烯反应产生苯基自由基、烷烃自由基以及烯烃,接着进行加成和重组反应,生成了异构烷基苯,或者通过氢转移和自由基歧化作用使长直链烷基苯产生 α 位的自由基,再与烯烃或烷烃自由基结合而成^[33-35]。随着热作用的增强,自由基反应变得越来越剧烈,因而直链烷基苯向异构烷基苯转化的量增多,二者呈现相消长的关系。用同碳数的长直链烷基苯丰度与异构烷基苯丰度之和做比值(如 $\text{C}_{17}/i\text{C}_{17}$ 或 $\text{C}_{18}/i\text{C}_{18}$),发现其与镜质体反射率结合不但可以判识样品的热演化程度,还能区分两个地区的烃源岩样品。

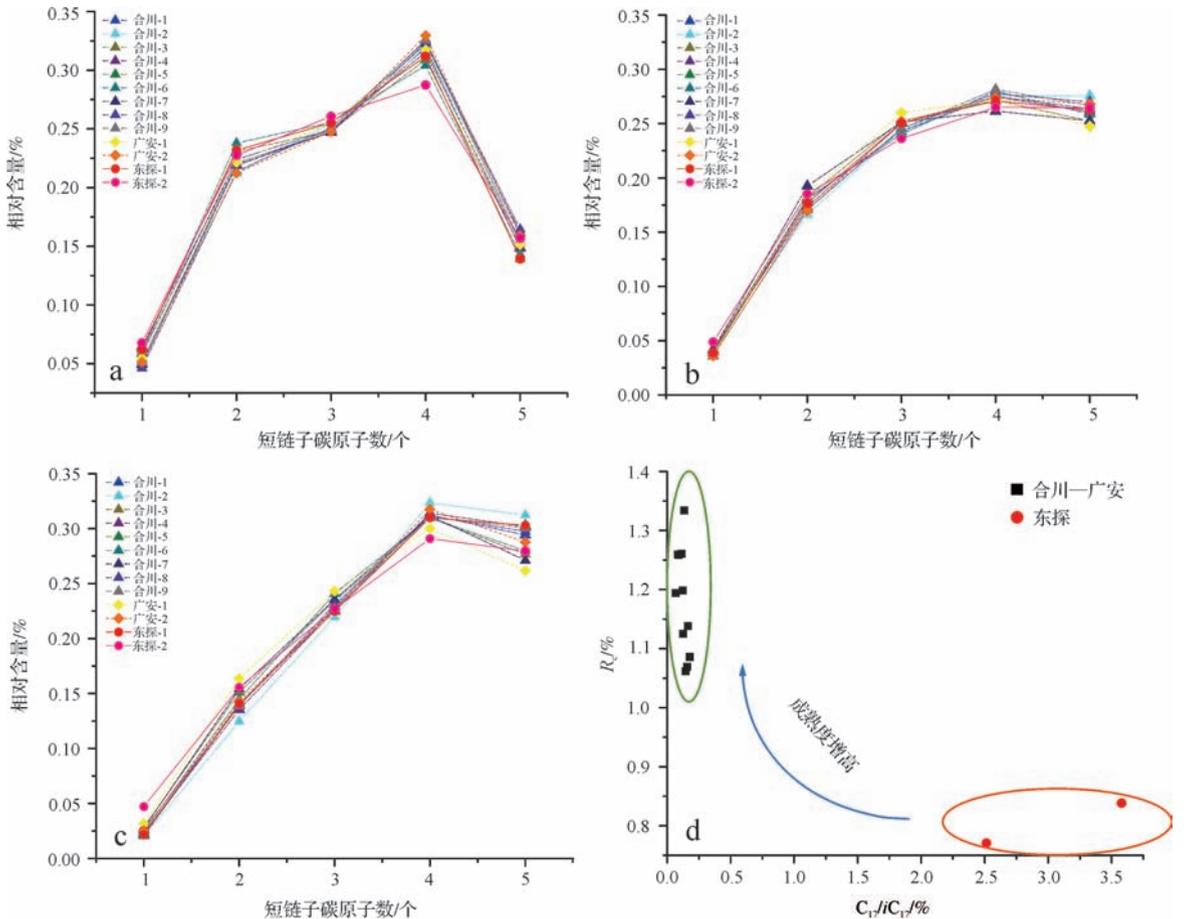


图 5 烷基苯参数对比图

A. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}$ 中异构体相对含量变化; B. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ 中异构体相对含量变化; C. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}$ 中异构体相对含量变化; D. R_m 和 $\text{C}_{17}/i\text{C}_{17}$ 关系图

Fig.5 The comparison chart of alkylbenzenes parameters

A. $\text{C}_{17}\text{H}_{28}$ isomer in relative content change; B. $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ isomer in relative content change; C. $\text{C}_{19}\text{H}_{32}$ isomer in relative content change; D. Plot of R_m vs. $\text{C}_{17}/i\text{C}_{17}$

表4 样品烷基苯地球化学参数

Table 4 Geochemical parameters of alkylbenzene of samples

化学式	化合物名称	短链上碳原子数 (个)	相对含量(%)												
			合川 149						合川 2		广安 102		东探 008		
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	1	2	1	2
$C_{17}H_{28}$	2-苯基-十一烷	1	6	5	6	6	6	6	5	5	5	5	5	4	6
	3-苯基-十一烷	2	22	21	23	22	23	24	22	21	22	22	21	20	21
	4-苯基-十一烷	3	25	25	25	25	26	26	25	25	25	25	25	26	25
	5-苯基-十一烷	4	32	32	31	32	31	30	32	32	33	2	33	31	31
	6-苯基-十一烷	5	15	16	15	15	14	14	16	16	15	15	16	19	17
$C_{18}H_{30}$	2-苯基-十二烷	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	4
	3-苯基-十二烷	2	18	17	18	17	18	18	19	17	17	18	17	16	17
	4-苯基-十二烷	3	24	24	25	25	25	24	25	25	25	26	25	20	22
	5-苯基-十二烷	4	28	28	27	27	27	28	26	28	28	27	27	30	28
	6-苯基-十二烷	5	26	28	25	26	26	25	27	27	25	27	29	29	29
$C_{19}H_{32}$	2-苯基-十三烷	1	3	2	3	2	2	2	3	2	2	3	3	7	4
	3-苯基-十三烷	2	14	12	15	14	14	14	15	14	14	16	14	15	15
	4-苯基-十三烷	3	23	22	23	23	22	24	24	23	23	24	23	22	21
	5-苯基-十三烷	4	31	32	31	31	31	31	31	31	31	30	32	26	27
	6-苯基-十三烷	5	29	31	28	30	30	28	27	30	30	26	29	30	33
烷基苯指数	$C_{17}/\sum iC_{17}$		0.11	0.12	0.07	0.09	0.18	0.16	0.13	0.15	0.16	0.14	0.09	3.58	2.51
	$C_{18}/\sum iC_{18}$		0.03	0.04	0.02	0.05	0.05	0.06	0.07	0.05	0.05	0.07	0.04	1.71	0.62

3 结论

对四川盆地合川—广安地区晚三叠世须家河组和鄂尔多斯盆地延长组烃源岩样品进行了详细地球化学分析,结果显示在正构烷烃之间存在长直链烷基苯和异构烷基苯系列化合物。其中,四川样品检测到 iC_{17} 、 iC_{18} 和 iC_{19} 的三组异构烷基苯(相对丰度表现为 $iC_{18} > iC_{19} > iC_{17}$) 和 $C_{15} \sim C_{19}$ 的长直链烷基苯,异构烷基苯的相对丰度大于长直链烷基苯的相对丰度;东探样品检测到 $iC_{16} \sim iC_{19}$ 的四组异构烷基苯(相对丰度表现为 $iC_{18} > iC_{19} > iC_{17} > iC_{16}$ 或 $iC_{18} > iC_{19} = iC_{17} > iC_{16}$) 和 $C_{14} \sim C_{23}$ 的长直链烷基苯,长直链烷基苯的相对丰度大于异构烷基苯的相对丰度。样品基本地球化学特征表明,两个地区烃源岩样品有机质类型以腐殖腐泥型为主,形成于弱氧化的淡水沉积环境,均遭受过较强的微生物降解作用和黏土矿物催化作用。通过与烷基环己烷的分布特征对比,笔者认为长直链烷基苯很可能来自于菌藻类和高等植物中的脂肪酸,脂肪酸在黏土矿物的催化下环化脱羧形成烷基环己烷,进而芳构化形成烷基苯,或脂肪酸/直链烷基醇与简单芳烃化合物烷基化形成长直链烷基苯。此外,异构烷基苯可能来自于支链烷基醇或类脂化合物与简单芳烃的相互作用,以及一定条件下长直链烷基苯的转化。结合 2 个研究区烃源岩热演化程度及烷基苯参数的差异,笔者认为烷基苯可作为一种指示母源类

型和成熟度的有效生物标志化合物参数。

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 (References)

- [1] Ishiwatari R, Fukushima K. Generation of unsaturated and aromatic hydrocarbons by thermal alteration of young kerogen[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(8): 1343-1349.
- [2] Gallegos E. Alkylbenzenes derived from carotenes in coals by GC/MS[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1981, 19(4): 177-178.
- [3] 彭平安,傅家谟,盛国英,等. 膏盐沉积环境浅成烃类的有机地球化学特征[J]. *中国科学 B 辑*, 1989(1): 84-92. [Peng Ping'an, Fu Jiamo, Sheng Guoying, et al. Characteristics of geochemistry in shallow hydrocarbon of salt lake sedimentary environment[J]. *Science China*, 1989(1): 89-93.]
- [4] 傅家谟,盛国英,刘德汉. 煤成油母质的某些地球化学特征有机地球化学论文集[M]. 北京:地质出版社,1987: 15-26. [Fu Jiamo, Sheng Guoying, Liu Dehan. Biomarker composition of certain Chinese oil-potential coal minerals organic geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 15-26.]
- [5] 张爱云,伍大茂,郭丽娜,等. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M]. 北京:科学出版社,1987. [Zhang Aiyun, Wu Damao, Guo Li'na, et al. Geochemistry and metallogenic significance of marine black shale[M]. Beijing: Science Press, 1987.]
- [6] 唐运千,卢冰,厉善华. 南海沉积物中烷基环己烷、烷基苯、胡萝卜烷和萘烷等化合物[J]. *东海海洋*, 1997, 15(3): 37-46. [Tang Yunqian, Lu Bing, Li Shanhua. A lkyl-cyclohexane alky lbenzene,

- carotene, sterane and terpane compounds in core from the south China sea[J]. *Donghai Marine Science*, 1997, 15(3): 37-46.]
- [7] 张军营,曾凡桂,郭建珠,等. 不同成因类型煤中烷基环己烷和烷基苯的特征探讨[J]. *中国煤田地质*, 1996, 8(1): 15-19. [Zhang Junying, Zeng Fangui, Guo Jianzhu, et al. The characteristics cyclohexanes and alkylbenzenes in coals of different genetic types[J]. *Coal Geology of China*, 1996, 8(1): 15-19.]
- [8] 林青,林壬子,朱雷. 长直链烷基苯的异常分布及其成因探讨[J]. *地质地球化学*, 2003, 31(3): 1-5. [Lin Qing, Lin Renzi, Zhu Lei. Anomalous distribution of long-straight chain alkylbenzenes and their origin[J]. *Geology-Geochemistry*, 2003, 31(3): 1-5.]
- [9] 赵欣,史基安,王金鹏,等. 油藏储层中不同赋存状态烃类地球化学特征: II 长链烷基苯——以鄂尔多斯盆地三叠系延长组[J]. *沉积学报*, 2005, 23(3): 531-536. [Zhao Xin, Shi Ji'an, Wang Jinpeng, et al. Geochemical characteristics of oil sand extracts in different state from sandstone reservoirs: II long chain alkyl benzenes: A case study from Yanchang Formation of Triassic in Ordos Basin[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2005, 23(3): 531-536.]
- [10] Zhang S C, Huang H P, Su J, et al. Geochemistry of alkylbenzenes in the Paleozoic oils from the Tarim Basin, NW China [J]. *Organic Geochemistry*, 2014, 77: 126-139.
- [11] 刘柳红,朱如凯,罗平,等. 川中地区须五段—须六段浅水三角洲沉积特征与模式[J]. *现代地质*, 2009, 23(4): 667-675. [Liu Liuhong, Zhu Rukai, Luo Ping, et al. Characteristics and depositional models for the shallow-water deltas of the 5th-6th interval, Xujiahe Formation, Upper Triassic in Central Sichuan Basin, China[J]. *Geoscience*, 2009, 23(4): 667-675.]
- [12] 周峰. 川中合川地区上三叠统须家河组二段储层特征研究[D]. 成都:成都理工大学, 2011. [Zhou Feng. Characteristics of reservoir in the second segment of Xujiahe Formation in the upper Triassic of Hechuan area in central Sichuan Basin[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2011.]
- [13] 刘延哲,贺永红,董丽红,等. 鄂尔多斯盆地中部地区长7 烃源岩特征[J]. *辽宁化工*, 2012, 41(8): 855-858. [Liu Yanzhe, He Yonghong, Dong Lihong, et al. Characteristics of Chang7 source rocks in the middle of Ordos Basin[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2012, 41(8): 855-858.]
- [14] 张文正,杨华,杨奕华,等. 鄂尔多斯盆地长7 优质烃源岩的岩石学、元素地球化学特征及发育环境[J]. *地球化学*, 2008, 37(1): 59-64. [Zhang Wenzheng, Yang Hua, Yang Yihua, et al. Petrology and element geochemistry and development environment of Yanchang Formation Chang-7 high quality source rocks in Ordos Basin[J]. *Geochimica*, 2008, 37(1): 59-64.]
- [15] 陈建平,赵长毅,何忠华. 煤系有机质生烃潜力评价标准探讨[J]. *石油勘探开发*, 1997, 24(1): 1-5. [Chen Jianping, Zhao Changyi, He Zhonghua. Criteria for evaluating the hydrocarbon generating potential of organic matter in coal measures[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1997, 24(1): 1-5.]
- [16] Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments[M]. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1993: 270-271.
- [17] Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker guide, Volume. 1: Biomarkers and isotopes in the environment and human history[M]. 2nd ed. Cambridge, New York: Cambridge University Press, 2005.
- [18] Killops S D, Al-Juboori M A H A. Characterisation of the unresolved complex mixture (UCM) in the gas chromatograms of biodegraded petroleum [J]. *Organic Geochemistry*, 1990(2): 147-160.
- [19] Volkman J K, Alexander R, Kagi R I, et al. Biodegradation of aromatic hydrocarbons in crude oils from the Barrow Sub-basin of Western Australia[J]. *Organic Geochemistry*, 1984, 6: 619-632.
- [20] 肖文,姜红石. MS/MS 的原理和 GC/MS/MS 在环境分析中的应用[J]. *环境科学与技术*, 2004, 27(5): 26-28, 44. [Xiao Wen, Jiang Hongshi. Principle of MS/MS and application of GC/MS/MS to environmental analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 27(5): 26-28, 44.]
- [21] 韩霞,田世澄,张占文,等. GC-MS-MS 方法检测时代相关生物标志物及地质意义[J]. *新疆石油地质*, 2007, 28(3): 315-319. [Han Xia, Tian Shicheng, Zhang Zhanwen, et al. The age-related biomarkers tested by GC-MS-MS technologies and their geological significances[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2007, 28(3): 315-319.]
- [22] Corbett R E, Smith R A J. Lichens and fungi. Part VI. Dehydration rearrangements of 15-hydroxyhopanes[J]. *Journal of the Chemical Society C: Organic*, 1969(1): 44-47.
- [23] Peters K E, Fraser T H, Amris W, et al. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia[J]. *AAPG Bulletin*, 1999, 83(12): 1927-1942.
- [24] Ellis L, Singh R K, Alexander R, et al. Formation of isohexyl alkylaromatic hydrocarbons from aromatization-rearrangement of terpenoids in the sedimentary environment: a new class of biomarker [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(23): 4747-4763.
- [25] 卢松年,李伟民,何炜,等. 我国稠油芳烃中新的生物标记化合物的检出及其意义[J]. *科学通报*, 1987(7): 529-532. [Lu Songnian, Li Weimin, He Wei, et al. Biomarkers in some thick oil from China[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1987(7): 529-532.]
- [26] 向明菊,史继扬,周友平,等. 不同类型沉积物中脂肪酸的分布、演化 and 生烃意义[J]. *沉积学报*, 1997, 15(2): 84-88. [Xiang Mingju, Shi Jiyang, Zhou Youping, et al. The distribution and evolution of fatty acids in various sediments and its significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15(2): 84-88.]
- [27] Schulze T, Michaelis W. Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals[J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/5/6): 1051-1058.
- [28] Williams J A, Dolcater D L, Torkelson B E, et al. Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils[J]. *Organic Geochemistry*, 1988, 13(1/2/3): 47-60.
- [29] 段毅,罗斌杰,陈宁. 南沙海洋沉积物中醇化化合物的成因[J].

- 海洋学报, 1995, 17(2): 123-127. [Duan Yi, Luo Binjie, Chen Ning. The origin of the Nansha alcohol compounds in marine sediments[J]. Acta Oceanologica Sinica, 1995, 17(2): 123-127.]
- [30] Venkatesan M I, Ruth E, Rao P S, et al. Hydrothermal petroleum in the sediments of the Andaman Backarc Basin, Indian Ocean [J]. Applied Geochemistry, 2003, 18(6): 845-861.
- [31] Peng C T, Hua R L, Maltby D. Prediction of retention indexes: IV. Chain branching in alkylbenzene isomers with C₁₀₋₁₃ alkyl chains identified in a scintillator solvent[J]. Journal of Chromatography A, 1992, 589(1/2): 231-239.
- [32] Tuo J C, Chen R, Zhang M F, et al. Occurrences and distributions of branched alkylbenzenes in the Dongsheng sedimentary uranium ore deposits, China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2010, 39(6): 770-785.
- [33] Ingram L L, Ellis J, Crisp P T, et al. Comparative study of oil shales and shale oils from the Mahogany zone, Green River formation (U.S.A.) and Kerosene Creek seam, Rundle formation (Australia)[J]. Chemical Geology, 1983, 38(3/4): 185-212.
- [34] Burklé-Vitzthum V, Michels R, Scacchi G, et al. Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions[J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(1): 3-31.
- [35] Ellis L, Fisher S J, Singh R K, et al. Identification of alkenylbenzenes in pyrolyzates using GC-MS and GC-FTIR techniques: evidence for kerogen aromatic moieties with various binding sites [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30(7): 651-665.

Distribution Characteristics of Long-chain Alkylbenzene and Its Isomers

ZHANG Ting^{1,2}, WANG ZuoDong¹, QIAN Yu^{1,2}, WANG YongLi¹, WANG XiaoFeng¹, LI XiaoBin¹

1. Key Laboratory of Petroleum Resources, Gansu Province/ Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Alkylbenzene series compounds widely distributed in the lithosphere, but its parent material source and the indicating significance is still in controversy. This paper focused on the samples of saturated hydrocarbon fractions which were from the Late Triassic Xujiahe Formation in central Sichuan Basin and the Late Triassic Yanchang Formation in Ordos Basin. A series of long-chain alkylbenzene and its isomers (branched alkylbenzene) were tested by GC-MS analysis. The results indicated those samples had I-II₁ type organic matters and formed in a sub-oxidizing environment with strong clay catalysis and bacterial degradation, the sedimentary environment of samples are the similar. However, that the relative content of long-chain alkylbenzene and its isomers distribution patterns are different, on the basis of predecessors' research combined with hydrocarbon source rocks in the study area and thermal evolution background, suggested that lipid such as fatty and alcohol, or simple aromatic compounds with lipid reaction is a possible source of alkylbenzene, in addition, the thermal effect leads to long-chain alkylbenzene transform to its isomers. The study shows that long-chain alkylbenzene and its isomers indicate the effective degree of thermal evolution of organic matter and the source of parent material parameters.

Key words: long-chain alkylbenzene; branched alkylbenzene; formation mechanism; thermal evolution; biomarkers