

文章编号: 1000-0550(2007) 05-0778-04

# 干酪根化学降解产物的碳同位素组成研究

王涌泉 熊永强 王彦美

(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** 采用一系列温和的化学降解法对松辽盆地南部嫩江组烃源岩的干酪根进行连续的选择性化学降解,并对不同降解产物进行色谱-同位素比值质谱分析。研究表明碱性水解和脱硫产物以一元脂肪酸和正构烷烃为主,其中正构烷烃碳同位素分布曲线呈现一定的“负倾”(即随碳数增加呈现逐渐贫<sup>13</sup>C)趋势;一元脂肪酸以 C<sub>16</sub>和 C<sub>18</sub>为主,具有明显的偶碳优势,与同碳数的正构烷烃具有相似的碳同位素组成。氧化产物则以一元脂肪酸和 α, ω-二元脂肪酸为主,一元脂肪酸低碳数部分呈现“负倾”趋势,高碳数部分则呈现“正倾”的趋势; α, ω-二元脂肪酸与低碳数的一元脂肪酸具有相似的分布,表明它们可能具有相同的母源。对比研究表明 JL-30 抽提物中正构烷烃可能存在混源的影响,其碳同位素组成是多源混合的结果。

**关键词** 干酪根 选择性化学降解 单体碳同位素组成 松辽盆地

**第一作者简介** 王涌泉 男 1981 年出生 硕士 油气地球化学 E-mail wyq5156@163.com

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

单体碳同位素组成是探讨有机质来源及重建古沉积环境的一个重要手段,被广泛应用于有机地球化学的各个领域<sup>[1,2]</sup>。其在油源对比研究中的应用主要是针对可能烃源岩中的可溶组份及原油中的相应组份而开展的。然而,由于烃源岩中的可溶组份易受热成熟作用、生物降解以及其它来源的污染等影响,有时并不能真实地反映母源的原有特征。如何还原有机质母源形成时的有机地球化学信息对重建古沉积环境以及母源判识具有重要的理论和实际意义。

干酪根是地质体中有机质的主要存在形式,占地壳中有机质的 95% 以上,它又是石油天然气的主要母质来源。大量研究表明,干酪根中结合的生标化合物可以避免各种后生作用所产生的影响而保留其形成时的原始信息,因此干酪根的化学组成和结构一直是有机地球化学研究的一个重要内容。然而,由于干酪根的不可溶性以及组成结构的复杂性使得采用常规的化学手段对干酪根进行研究存在较大的难度。选择性化学降解是干酪根组成和结构研究的重要手段<sup>[3-5]</sup>,可从不可溶的干酪根大分子中释放出大量色-质谱仪可检测的生物标志化合物。本研究选取

松辽盆地南部嫩江组一段二个未成熟烃源岩样品开展连续的选择性化学降解实验(采用碱性水解法断开酯键<sup>[6]</sup>,三氟化硼-乙醚断开醚键<sup>[7]</sup>,硼化镍断开 C-S 和 S-S 键<sup>[3,8]</sup>和四氧化钨氧化法断开芳碳和双键<sup>[4,5]</sup>),通过色谱-同位素比值质谱技术对化学降解产物进行碳同位素组成测定,以期获得较游离类脂物更丰富、更准确的成因信息。

## 1 实验

研究中采用的样品取自松辽盆地南部上白垩统嫩江组一段,样品的基本情况如表 1 所示。样品经三氯甲烷抽提后,采用常规的方法制备干酪根;使用三氯甲烷对制备得到的干酪根样品再进行索氏抽提 72 h 将抽提过的干酪根样品烘干;然后依次进行选择性化学降解。方法另文介绍。

使用乙酸酐/吡啶(1:1 V/V)和 BF<sub>3</sub>/MeOH(约 50%)对上述降解产物中的脂肪醇和脂肪酸进行衍生化处理,将衍生化产物分别进行色谱和色谱-质谱分析;然后采用色谱-同位素比值质谱方法测定出不同降解产物中正构烷烃和脂肪酸甲酯的 δ<sup>13</sup>C 值,

表 1 样品的基本情况

Table 1 Basic information about samples

样号	油田	井号	深度/m	层位	TOC/%	沥青“A”/(mg/g)	R <sub>o</sub> /%
JL-3	黑帝庙	黑 151	1 800.8	K <sub>2</sub> n <sup>1</sup>	3.98	9.63	0.40
JL-30	海坨子	花 37	1 288.5	K <sub>2</sub> n <sup>1</sup>	1.20	0.33	0.40

再根据已知衍生试剂甲醇的  $\delta^{13}\text{C}$  值校正得到相应脂肪酸的碳同位素组成。

## 2 结果和讨论

### 2.1 正构烷烃

干酪根降解产物的色谱、色谱质谱分析表明,在碱性水解和脱硫过程中分别释放出一定量的正构烷烃。利用硅胶柱色谱,用正己烷洗脱可以得到纯化的正构烷烃组份,采用 GC-RMS 可测定出它们的  $\delta^{13}\text{C}$  值(如图 1 所示)。

JL-30 样品碱性水解产物的中碱性组分以正构烷烃为主,分布范围为  $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{33}$ , 且以  $\text{C}_{23}$  和  $\text{C}_{29}$  为主峰,  $\delta^{13}\text{C}$  值分布范围为  $-26.3\% \sim -31.4\%$ ; 脱硫产物中含有的正构烷烃分布范围为  $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{33}$ , 以  $\text{C}_{29}$  为主峰,  $\delta^{13}\text{C}$  值分布范围为  $-28.8\% \sim -30.9\%$ ; JL-30 水解释放出的正构烷烃在低碳数部分(碳数  $\leq 24$ )明显富  $^{13}\text{C}$ , 且比脱硫释放出的同碳数正构烷烃偏重可达  $3\% \sim 4\%$  左右, 推测这部分组分可能具有不同的母质来源。JL-3 样品碱性水解产物中正构烷烃的分布范围为  $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{33}$ , 以  $\text{C}_{20}$  和  $\text{C}_{25}$  为主峰,  $\delta^{13}\text{C}$  值分布范围为  $-29.1\% \sim -31.2\%$ ; 脱硫产物中同样含有一定量的正构烷烃, 分布范围为  $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{33}$ , 但以  $\text{C}_{25}$  为主峰,  $\delta^{13}\text{C}$  值分布范围为  $-28.4\% \sim -31.0\%$ ; JL-3 样品这两部分正构烷烃在低碳数的  $\delta^{13}\text{C}$  相差在  $2\%$  左右。总体上, 水解和脱硫产物中的正构烷烃碳同位素分布曲线呈现一定的“负倾”(即随碳数增加呈现逐渐贫  $^{13}\text{C}$ ) 趋势, 结合相对偏重的  $\delta^{13}\text{C}$  值推测这部分有机质的母源可能与滨浅湖相的沉积环境相关。

图 1 给出了两个样品抽提物中相应正构烷烃的碳同位素组成, 它们与化学降解释放出的正构烷烃相比, 具有明显不同的碳同位素组成分布特征。阴影部分显示的是松辽盆地南部典型油样的碳同位素组成分布型式<sup>[9]</sup>, 与 JL-3 抽提物中的正构烷烃具有相似分布特征, 反映的是一种半深水—深水湖相的沉积环境。JL-30 可溶有机质中的正构烷烃高、低碳数部分  $\delta^{13}\text{C}$  差别较大, 明显具有不同的母质来源。低碳数部分可能以半深水—深水湖相来源为主, 高碳数部分则与滨浅湖相的母质相关。

### 2.2 一元脂肪酸

直链一元脂肪酸是干酪根化学降解的主要产物。其中干酪根碱性水解的酸性组分和脱硫产物中的直链一元脂肪酸主要分布在  $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{24}$ , 以  $\text{C}_{16}$ 、 $\text{C}_{18}$  为主, 且呈现明显的偶碳优势, 反映了其母源可能以菌藻类为主。氧化产物中的直链一元脂肪酸则分布范围较宽(如图 2 所示), JL-30 样品氧化产物中的直链一元脂肪酸呈现单峰型分布, 主要分布范围为  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{30}$ , 以  $\text{C}_{16}$  为主峰碳, 且呈现明显的偶碳优势; JL-3 样品氧化产物中的直链一元脂肪酸主要分布范围也是  $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{30}$ , 但以  $\text{C}_{20}$  为主峰碳, 且呈现明显的偶碳优势。它们的碳同位素组成如图 3 所示, 由于这部分组分经历的热演化程度较低, 其碳同位素组成可反映母质的原有特征。

碱性水解和脱硫产物中的直链一元脂肪酸的  $\delta^{13}\text{C}$  分布范围为  $-25.3\% \sim -30.8\%$ , 具有与同碳数的正构烷烃相似的碳同位素组成分布, 推测具有相同的母质来源, 可能同样与滨浅湖相环境相关。氧化产

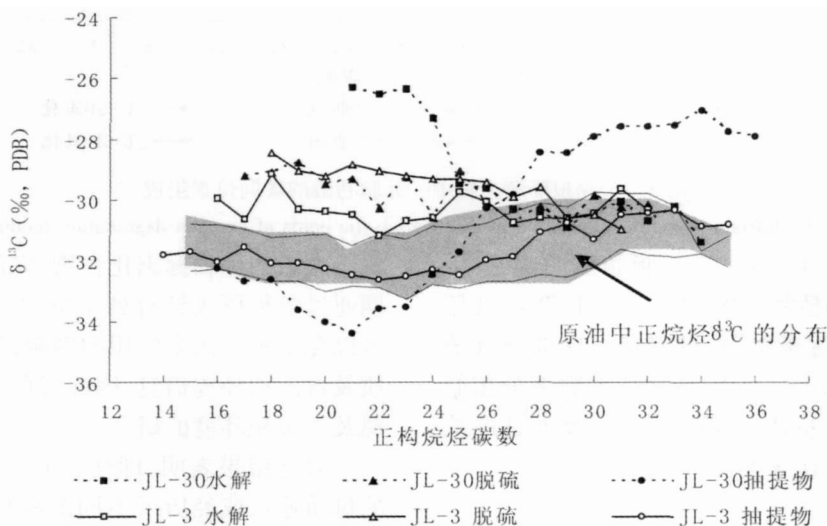


图 1 两个样品抽提物及干酪根降解产物中正构烷烃的碳同位素组成

物中的一元脂肪酸  $\delta^{13}C$  分布范围为  $-28.3\text{‰} \sim -33.7\text{‰}$ , 低碳数部分呈现明显的“负倾”趋势, 可能与其它降解产物中的正构烷烃和一元脂肪酸具有相同的来源; 高碳数部分则呈现明显的“正倾”趋势, 结合相对贫  $^{13}C$  的同位素组成特征推测这部分有机质可能以半深水—深水湖相来源为主。对比结果表明, JL-3和 JL-30氧化产物中的一元脂肪酸与该地区典型原油中相应正构烷烃的碳同位素分布型式相似, 推测它们之间可能具有一定的成因联系; JL-30抽提物中正构烷烃具有特殊的碳同位素组成特征, 与化学降解产物中正构烷烃和一元脂肪酸的碳同位素组成差异明显, 推测可能存在其它来源混入的影响。

### 2.3 二元脂肪酸

除直链一元脂肪酸外, 这两个样品的四氧化钌氧化产物中还含有丰富的直链  $\alpha, \omega$ -二元脂肪酸 (图 2)。JL-30样品直链的  $\alpha, \omega$ -二元脂肪酸主要分布范围为  $C_6 \sim C_{25}$ , 以  $C_{12}$  为主峰碳, 不具偶碳优势; JL-3样品的直链  $\alpha, \omega$ -二元脂肪酸主要分布范围为  $C_6 \sim C_{20}$ , 以  $C_9$  为主峰碳, 也不具偶碳优势。

图 4 给出了氧化产物中二元脂肪酸的碳同位素

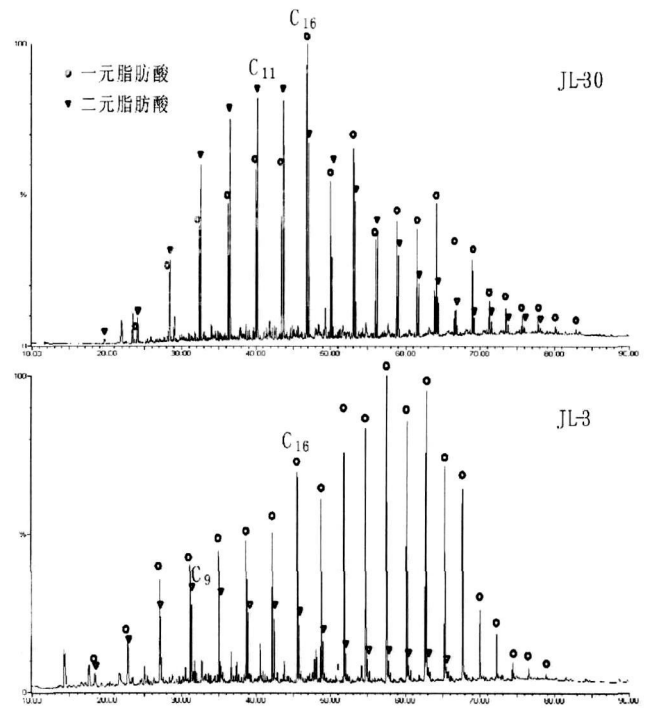


图 2 四氧化钌氧化产物的总离子流图

Fig 2 Total ion current chromatogram of products of  $RuO_4$  oxidation

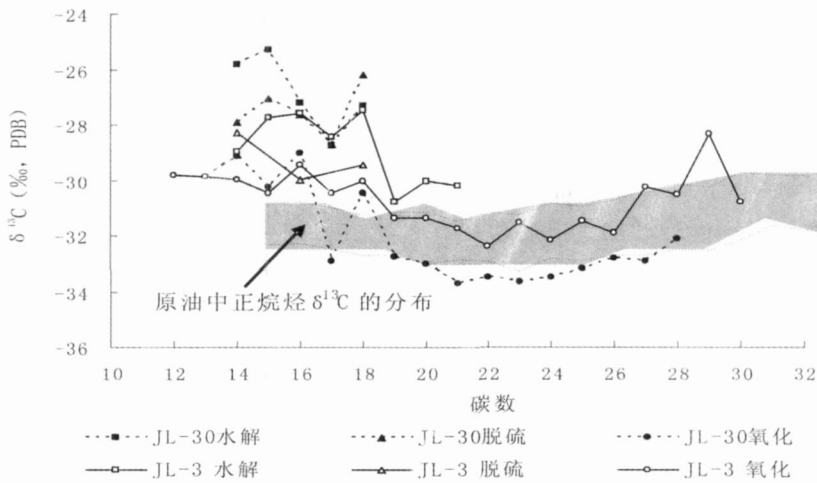


图 3 干酪根降解产物中一元脂肪酸的碳同位素组成

Fig 3 Carbon isotopic composition of monocarboxylic acids of kerogen degradation products

组成, 除 JL-3 产物中  $C_{13}, C_{14}$  二元脂肪酸明显富  $^{13}C$  外, 其余主要分布范围为  $-28.2\text{‰} \sim -31.7\text{‰}$ , 且随碳数增加, 呈现一个逐渐贫  $^{13}C$  的趋势。这部分直链  $\alpha, \omega$ -二元脂肪酸具有与一元脂肪酸低碳数部分相似的碳同位素组成分布特征, 推测这些与芳碳相连的烷基长链具有相同的母源来源。

### 3 结论

综上所述, 通过干酪根的选择性化学降解可以释

放出大量的生物标志化合物, 它们是在干酪根形成早期通过各种形式结合到干酪根结构中的。由于它们可以免受各种次生作用的影响, 保留下其形成时的母质及古沉积环境信息, 因此可用于烃源岩中有机质来源及古沉积环境的研究。

对比结果表明, 即使在同一干酪根中, 由于不同的母质输入或经历了不同的演化过程使得化学降解释放出的化合物存在明显不同的碳同位素组成, 这也进一步表明干酪根中的有机组分是多种母质输入的

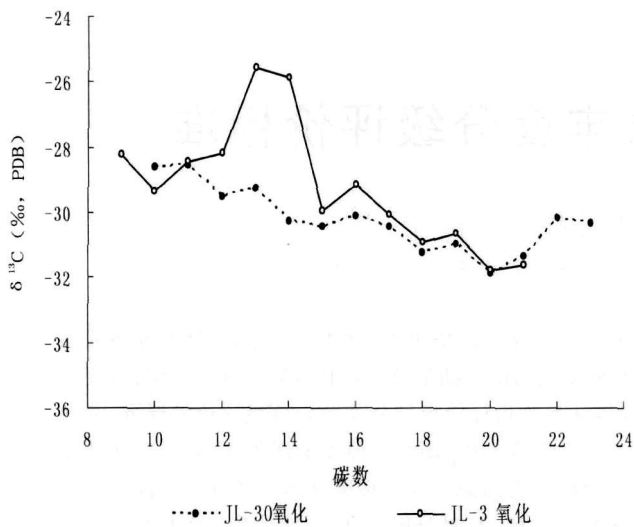


图 4 干酪根氧化降解产物中二元脂肪酸的碳同位素组成

Fig 4 Carbon isotopic composition of dicarboxylic acids of kerogen oxidation products

结果, 这是以往研究难以揭示的, 对深入探讨干酪根的母亲及成因具有重要的意义。

### 参考文献 (References)

- 1 Hayes JM, Freeman KH, Popp BN, *et al*. Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biochemical processes. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4-6): 1115-1128
- 2 Freeman KH, Hayes JM, Trendel *et al*. Evidence from carbon isotopic measurements from diverse origins of sedimentary hydrocarbons

*Nature*, 1990, 343: 254-256

- 3 Hold IM, Bunssee N J, Schouten S *et al*. Changes in the molecular structure of a Type IHS kerogen (Monterey Formation, USA) during sequential chemical degradation. *Organic Geochemistry*, 1998, 29(5-7): 1403-1417
- 4 Kribbii A, Lamée L, Chaouch A, *et al*. Structural study of the Moroccan Tindhit (Y-lyer) oil shale kerogen using chemical degradations. *Fuel*, 2001, 80: 681-691
- 5 Schaefer-Reiss C, Schaefer P, Putschew A, *et al*. Stepwise chemical degradation of immature S-rich kerogens from Venadigesso (Italy). *Organic Geochemistry*, 1998, 29(8): 1857-1873
- 6 Goossens H, De Leeuw JW, Iren e W, *et al*. Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments. In: *A Methodological Study of the Lipid Composition of Acinetobacter Calcoaceticus* IMD 79-41. *Organic Geochemistry*, 1989, 14(1): 15-25
- 7 Amblis A, Gasset L, Dupas G, *et al*. Ester and ether bond cleavage in immature kerogens. *Organic Geochemistry*, 1996, 24(6-7): 681-690
- 8 Schouten S, Pavlovic D, Sinnighe Damste J S. Nickelboride: an improved desulfurizing agent for sulphur-rich geochemical molecules in polar and asphaltene fractions. *Organic Geochemistry*, 1993, 20(7): 901-910
- 9 王彦美, 熊永强, 王立武, 等. 松辽盆地南部上白垩统烃源岩和原油中正构烷烃的氢同位素组成研究. *地球化学*, 2006, 35(6): 602-608 [Wang Yamei, Xiong Yongqiang, Wang Liwu, *et al*. Hydrogen isotopic compositions of *n*-alkanes in crude oils and extracts of Upper Cretaceous from southern Songliao Basin. *Geochimica*, 2006, 35(6): 602-608]

## Carbon Isotopic Compositions of Kerogen Chemical Degradation Products

WANG Yong-quan X DNG Yong-qiang WANG Yan-mei

(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, CAS, Guangzhou 510640)

**Abstract** A sequential selective chemical degradation was performed for the kerogen from the Nenjiang Formation of the southern Songliao Basin by using a series of mild chemical degradations. Subsequently, GC-MS analyses were carried out for different degradation products. The results show that products of alkaline hydrolysis and desulfurization mainly comprise monocarboxylic acids and *n*-alkanes. The carbon isotope curve of *n*-alkanes displays a "negative sloping" (i.e. gradually depleted in  $^{13}\text{C}$  with increasing carbon number). Monocarboxylic acids, mainly including  $\text{C}_{16}$  and  $\text{C}_{18}$  acids, have an obvious even carbon-numbered predominance. Their carbon isotope compositions are similar to those of the corresponding *n*-alkanes with same carbon number. Monocarboxylic acids and  $\alpha, \omega$ -dicarboxylic acids are the dominant products of  $\text{RuO}_4$  oxidation. Carbon isotopic composition of monocarboxylic acids fall between  $-28.3\%$  and  $-33.7\%$ , and a "negative sloping" is shown in the range of light carbon number, while a "positive sloping" in high carbon number part.  $\delta^{13}\text{C}$  values of  $\alpha, \omega$ -dicarboxylic acid is similar to those of monocarboxylic acids in the range of light carbon number, indicating that they have the same source. The comparison shows that the *n*-alkanes in the extracts from sample JL-30 possibly have the mixing of other sources, and their carbon isotopic compositions present the mixing characteristics.

**Key words** kerogen, selective chemical degradation, compound-specific C isotopic composition, Songliao Basin