不同沉积环境形成的原油中生物 标记化合物(环烷烃)的特征

范 璞 金大卫(J.D.King) 克列普尔(G.E.Clayppool)

(中国科学院兰州地质研究所)

(美国联邦地质调查所)

近年来,由于应用色谱-质谱联合计算机,因而可以准确的鉴定原油和生油岩中生物标记化合物的结构。这些化合物起源于原始有机质,在成岩作用和后生作用过程中,它们保持着基本的碳骨架。因此,可以利用生物标记化合物的这个性质,研究油气源及油气演化(W.K.Seifert等 1977.1978:A·S·Mackenzie等 1981)。

原油的成分取决于其形成的沉积环境及原始有机母质的类型。如陆源有机质形成 的原油常含高蜡,而海相原油则含较多的环状化合物。同样形成于不同沉积环境下原油 中的甾烷和萜烷,也应该具有不同的特征。

本文系统的讨论起源于不同沉积环境原油生物标记化合物的特征,对中国、美国、 印度尼西亚等国的原油和生油岩进行了研究和鉴定。

实验

样品制备:

岩样抽提物——沥青及原油用柱色层分离烷烃镏分(Fan Pu, Lubeck和Claypool、1982)。

仪 器:

GC/MS是用Kratos MS-30质谱和Varian 940色谱。柱子为(15m×0.3mm)、SE-30石英毛细柱直接插入质谱离子源。数据的处理是用Kratos DS-50S数据系统和软件。 条件:

多离子测定(MID):调节质谱加速电压,固定磁场,扫描在磁指数下每秒 钟10个 质量数单位。这两种情况下,质谱动态质量分辨率近于1200。

气体色谱条件:进样室温度340℃,氦气流25cm/每秒,炉温程序升温从100℃到340℃, 升温速度4℃/每分。样品分析中,生物标记化合的定量分析,由固体(纯)样品管引入,迅速加温从0℃-250℃,整个烷烃馏分的图谱,每个峰都打了质谱图。

结果和讨论

萜烷

五环三萜烷存在于原核生物(Prokaryotic organisms)和高等植物,例如苔藓、

蒴类植物等。因此,这些化合物广泛分布于石油和煤中。石油和生油岩沥青的烷烃组分用MID技术m/e191.1800。图1中化合物的鉴定见表1。除去台湾及印度尼西亚原油样品中含很少的五环萜烷外,其它样品都明显存在这类化合物。其分布特征描述如下:



Fig. 1 M/e 191 Mass fragmentograms

1. 烷烃馏分中环状异戊二烯烷烃含量的变化

环烷化合物占石油烷烃的百分含量的测定,是应用定量生物标记化合物分析法 (King-1980)。不同沉积岩相的原油平均结果列入表2和图2。原油的萜烷和甾烷在淡水相中含量较高,而海相中较低。变质程度较高的台湾海相原油甾烷加萜烷低于1%。 而咸水湖相石油则甾烷较高,甾烷在咸水湖相沉积中,成岩作用较快容易得到保存。萜 烷在淡水沉积中容易被保存下来。另外,高等植物在淡水中富集,提供了萜烷的来源。

单环碳氢化合物的平均含量在淡水-半咸水原油中比较高(图2),在起源于陆相高等植物的高蜡原油中,单环碳氢化合物平均含量可达17.12%^(N)。高蜡链烷烃的环 化提供了单环的来源。双环和环二萜烷含量在不同沉积相的原油中差别不明显,但它们 的含量受生物降解及变质程度的影响。从三个不同沉积盆地研究可知:在浅层原油,由 于生物降解,正构烷烃首先被破坏而损失,则双环及环二萜烷含量相对增高。随着原油 埋深的增高(3500米左右)这两类化合物的含量又趋于增高,双环及环二萜烷的形成, 可能由于五环三萜烷的热力分解,它们的分子结构近似于三萜环烷。J.G.Bendoraitis (1973)发现,广泛分布于植物胶乳中的β一香树精(Amyrin)在热解过程中,"C" 环断裂形成了C15环烷烃。原油中芳香甾烷的含量与芳香碳氢化合物的含量有关。在海 相原油中,芳香甾烷及芳香烃含量相对较高,而在淡水~半咸水环境原油中较低。

2卷

56 占链烧烃组份

1

4

4



淡水— 半**咸水湖相石油**

图 2 不同生油岩相环烷烃百分含量

Fig. 2 Percentages of cyclic compound in different facies

2.不同沉积类型生油岩C2%/C3%(降薯烷/薯烷)比值

图 3 表明,碳酸盐岩该比值较高,而页岩(泥岩)相对较低,即降 藿 烷 在 碳 酸 盐岩生油岩中含量高,而泥岩(页岩)生油岩中藿烷含量高。可能形成藿 烷 的 过 程需

ᆂ	1	花槍	氏書	名 溝	88	性齿	冶	RE
衣	1	毛沆	灰重	巴蒲		石竹	ιл.	47

Table 1 Structural assignments from terpane mass fragmentograms

编号	分子式	说明	分子离子 质量数
1	C27 H46	18a (H) -22,29,30-Trisnorhopane (Ts)	370 +
2	C27 H46	17a (H) -22,29,30-Trisnorhopane (Tm)	370 +
3	C28 1148	17a (H),21B(H)-Bisnorhopane	384+
4	C29 H150	17α (H),21β (H)-Norhopane	398 +
5	C29 H50	17a (H),21B (H) - Normoretane	398 +
6	C30 H52	17a (II),21β(H)-Hopane	412 +
7	C29 H50	17a (11).218 (11) -Normoretane	398 +
8	C30 H52	17α (11),21β (11) - Moretane	412 +
9	C31 H54	(22S)17a(H),21B(H)-Homohopane	426 +
10	C30 H52	Gammacerane	412 +
11	C31 H54	(22R) 17a (H),218 (H) -Homohopane	426 +
12	C32 H56	(22S) 17a (H),21B (H) -Bishomohopane	t 10 +
13	C32 H56	(22R) 17α (Η),21β (Η)-Bishomohopane	440 +
14	C33 H58	(22S)17a(H),21B(H)-Trishomopopane	454 +
15	C33 H58	(22R)17a(H),21B(H)-Trishomohopane	154 +
16	C34 H60	(22S) 17a (H),21B (II) - Tetrakishomohopane	468 +
17	C34 H60	(22R)17a(H),21 β (H)-Tetrakishomohopane	468 +
18	C35 H62	(22S)17 α (H),21 β (H)-Pentakishomohopane	482 ÷
19	C35 H62	(22R)17 α (H),21 β (H)-Pentakishomohopane	482 -

表 2 原油定量生物标记化合物分析结果

Table 2 Quatitative	biomarker	assay	results
---------------------	-----------	-------	---------

成	·····	海	問	成	·];	;	读家一名没水	
	51	平均%	样品 坎	<u> []</u> []	栏品校	-11 -11 -		
 单	环	10.2	. 6	15.7	6	17.0	12	
双	环	3.9	; 6	1.2	6	5.0	· 9	
萜	烷	8.5	6	11.2	6	15.6	10	
甾	垸	3.7	6	8.6	6	5.0		
芳香	留烷	2.3	6	0.6	6	0.2	1	

4

要粘土催化及一缓慢的成岩作用。碳酸岩成岩作用较快故形成降藿烷多。

3.变质程度对Tm/Ts比值的影响 三降藿烷的两个异构体,17α(11)-22,29, 30-三降藿烷(Tm)和18α(H)-22、29、30-三降藿烷(Ts),经过成岩作用仍然 相对比较稳定。Ts比Tm更能抵抗进一步的分解(W.K.Seifert.1977),因此,随着 变质程度的增加,Tm/Ts减少。研究了不同沉积环境原油的三个剖面(图4)表明,随 着原油埋藏深度增加Tm/Ts有降低的趋势,但往往不同沉积盆地原油Tm/Ts的差别,大 于变质程度影响的差别。



图 3 不同生油岩相降曹烷 / 曹烷比值变化 Fig· 3 Variation of Cast / Cathopane ratio in different source rocks

图 4 $C_{20} + C_{22} + C_{23}$ 着烷随埋深的变化 Fig. 4 Ratio of $(C_{20} + C_{30})$ / $(C_{27} + C_{23})$ hopanes versus depth of durial

4.变质程度对($C_{28} + C_{30}$)/($C_{27} + C_{28}$) **葦烷的影响** ($C_{29} + C_{30}$) 灌烷是 自 然界原始的化合物,而($C_{28} + C_{27}$) 灌烷是原始化合物经过碳键的断裂形成的(W.K. Selfert.1977)。图 4 表明,随着原油的埋藏深度增 加,($C_{29} + C_{30}$)/($C_{27} + C_{28}$) 灌烷比值降低,即原始的灌烷随着变质程度增加而降低,而次生的($C_{28} + C_{27}$) 灌 烷 增高。因此,看来,可以用这个指标来判别原油的成熟度。

5.变质程度对于(>C₃₀) 藿烷22S/22R立体异构比值的影响

A.S.Mackenzie等(1981)模拟实验证明:(C₃₁)高藿烷22S/22R比值随着热变 质而增加。这个现象也被W.K.Seifert(1980)所观察到。高藿烷的22S/22R比值与镜 煤反射率(R₀)之间呈对数关系(King.1982),图5表明22S/22R比值可作为生油 岩成熟度的指标。当达到形成石油的变质程度时,这个比值迅速增高到R。近于0.6而平 衡。当伽码烷干扰测量高藿烷立体异构比值时,可以应用C₃₂-C₃₅藿烷的比值。

5



图 5 22\$/22R高藿烷比值与镜煤反射率之关系

Fig. 5 The ratio of 22S/22R homohopanes related to vitrinite reflectance



图 6 高藿烷 (C₃₂-C₃₅) 22S/22R比值与埋深关系

Fig. 6 The ratio of 22S/22R homohopanes related to depth of burial

6.原油中藿烷和伽冯烷相对浓度的变化 这两个化合物不仅可以从气相色谱保留时 间(图1)来区别,而且他们的质谱图也不同(图7)。伽冯烷不存在异丙基,仅有简 单的甲基取代。藿烷和伽冯烷(占总的m/e191百分数)表明在图8、图9。藿烷在淡水 -半咸水湖相原油中比咸水湖沉积原油中高。在淡水沉积中有保存藿烷类的细菌,如Bac illus acidraldarius和 Methylococcus capsulatus,经过热变质作用提供较多的藿烷 产物。伽冯烷的含量在咸水沉积中比淡水一半咸水沉积中要高(图9)。在咸水湖沉积



Fig. 7 The mass spectrum of hopane and gammacerane



Fig. 8 Variation in relative concentration of hopane in oils formed under various depositional environments

中原生动物可以提供较多的伽码烷来源(Caspi等1968;Zander等1979;Anding等1976; Barton等, 1969、1971)。

٦

ţ



2 花

图 9 不同环境形成的石油中伽偽烷含量变化

Fig. 9 Variation in ralative concentration of gammacerane in oils [formed under various depositional environments

7.关于C31-C35**藿烷系列** 淡水-半咸水沉积及咸水沉积中原油的藿烷系列之间的 对比,从图10A,B可以明显的看出,C-3和C34藿烷在淡水沉积石油中缺乏或浓度很低,而



图10A 淡-半咸水湖石油m/e191质量色谱图

Fig.10A M/e191 mass fragmentograms in fresh-drackish facies oil

9



图10B 咸水湖相石油m/e191质量色谱图 Fig. 10B m/e191 mass fragmentograms in saline facies oil

在咸水沉积石油中几乎都存在。这可能由于在咸水沉积环境中保存着藿烷的细菌。这些 细菌(图11)在成岩作用过程中脱去OH基或者双键的氢化形成C₃₅藿烷(Derosa 1971 1973, Bird1971)。

8.生物降解对萜烷的影响 对马尔加什重的生物降解原油进行了鉴定,表明正烷烃和异戊二烯烷烃已遭降解而消失。甾烷含量很低,并且大多数变为重排甾烷(5-甲基



图11 Bacteriohopane和 3β-甲基bacteriohopane结构

Fig. 11 The structure of bacteriohopane and 3^β-methyl bacteriohopane



图13 m·e191、m/e177质量色谱图

Fig.13 m/e 191, m/e 217 mass fragmentograms

ţ

甾烷)(图12)。除去规则的藿烷外,存在4-去甲基(C₂₇-C₃₁)藿烷系列从m/e191 色谱图和m/e177色谱图对照可以鉴定(图13)。图14系用扫描得到的4-去甲基降藿烷 的质谱图。规则的藿烷系列可以被细菌降解为去甲基霍烷系列(W·K·Seifert, 1978)。 如果生物降解作用更为严重,可以破坏(C₂₈-C₃₃)藿烷系列而使之消失。





甾烷

甾烷的前身物为甾醇。自然界中普遍的发现C₂₇-C₂。甾醇,如在动物、植物和近代 沉积物中。在还原环境下,成岩作用中甾醇的基本碳骨架保留而转化为甾烷。海洋生物如 浮游植物和动物中富含 C₂₇和 C₂。甾醇,维管植物及陆源有机质富含 C₂。和 C₂。甾醇

Table 3 Structural assignments from sterane mass fragmentograms

编号	分子式	说 明	分子离子 质量数
1	C27 H48	5β (H) -Cholestane	372 +
2	C27 H48	5a (11) - Cholestane	372 +
3	C27 H48	Cholesanc Epimer	372 +
4	C28 H50	4-Methyl Ergostane	386 +
5	C28 H50	5β (H)-Ergostane	386 +
6	C28 H50	4-Methyl Ergostane	386 +
7	C28 H50	5a (H)-Ergostane	386 +
8	C29 H52	Sitostane Epimer	400 +
9	C29 H52	5β(H)-Sitostane	400+
10	C29 H52	4-Methylsitostane	400 +
11	C29 H52	5a (H)-Sistostane	400 +
12	C30 H54	C30-Sterane	414+
13	C30 H54	C30-Sterane	414+
14	C30 1154	4-Methyl-C30-Sterane	414+

表 3 甾烷质量色谱图结构说明

12

表4 生物标记化合物综合参数

Table 4 Biomarker parameter summary

样 品	$5\beta + 14\beta/5\alpha$	$5\beta + 14$	β/5α	甾烷相	对含量	
	C28	C29	5α C27	C27	C28	C29
J─1 原油	0.22	0.24	0.29	0.40	0.16	0.21
J-−2′原油	0.31	0.83	0.32	0.18	0.12	0.17
J-−3′ 原油	0.40	0.12	0.30	0.47	0.11	0.21
J1.阮油	1.30	1.20	0.11	0.21	0.24	0.27
1-57 岩君	0.27	0.35	0.28	0.35	0.20	0.35
36' 'r, Ti	N.D.	0.39	0.18	0.25	0.05	0.39
C−1′ [™] di	0.57	0.99	0.15	0.19	0.21	0.23
Ѡ―ゴ゙ダ 油	0.27	0.58	0.20	0.33	0.18	0.26
N1′原油	0.52	0.47	0.12	0.22	0.18	0.32
N2′原油	1.44	0.57	0.12	0.22	0.11	0.25
N3、原油	2.60	1.07	0.11	0.19	0.10	0.22
N-4'原油	2.74	1.10	0.11	0.20	0.11	0.21
N57岩石	0.28	0.25	0.12	0.16	0.31	0.28
N6722石	N.D.	N.D	N.D	N.D.	$N \cdot D$	N.D
1717原油	N.D.	$N_{\bullet}D$	N.D	N.D.	N.D	N.D
P−-2′原油	N.D.	N.D	N•D	N.D.	N.D	N.D
P-3′原油	N.D.	N.D	N•D	N.D.	N.D	N.D
B-1'原油	3.59	1.73	0.08	0.17	0.11	0.28
B11 岩石	N.D.	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D
B-21岩石	N.D.	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D
B3′岩石	N.D.	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D
H—1′原油	1.10	1.07	0.13	0.25	0.11	0.23
11-21 原油	1.94	0.70	0.13	0.28	0.05	0.22
H—37音石	N.D.	N.D	N.D	N.D.	N.D	N.D
H12岩石	N.D.	N.D	N.D	$\mathbf{N} \cdot \Gamma^{\downarrow} \cdot$	N.D	N.D
H—51岩石	N.D.	N.D	N.D	N.D.	N•D	N.D
11-6/27	0.28	0.46	0.18	0.32	0.15	0.30
H-71 岩石	N.D.	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
H-81岩石	0.18	0.62	0.12	0.18	0.14	0.40
ROZEL原油	0.31	0.61	0.20	0.32	0.20	0.25
ESH 原油	1.47	0.72	0.08	0.22	0.16	0.23

.

(Huang和Meinscheim, 1976, 1978, 1979)。因此,石油中C₂₇、C₂₈,C₂₈甾烷的 相对含量,可能用来指示生物的类型和环境。

原油和岩石抽提物中的甾烷含量的测定用(GC/MS)气相色谱-质谱扫描,每个甾 烷的定量用色谱峰m/e217.1956,MID色谱图的积分来完成的(表 3、表 1 图15),(图 16)为5α(H)+5β(H)C₂₇、C₂₈、C_{2.9}甾烷百分含量三角分布图。咸水湖的原油甾烷分 布相似于开阔海的原油,而淡水湖原油显示了高的C_{2.9}甾烷(一般大于40%),反映了 原始有机母质富含陆源高等植物的特征。

甾烷立体构型的地质意义 甾醇广泛存在于生物体系中,容易转化为甾烷,仍然保 留了14α(H),17α(H)20R立体构型。进一步的成岩作用产生14α(H),17α(H)20S和 14β(H),17β(H)20R甾烷(Seifent和Moldowan,1981)。因此甾烷立体构型的变化 主要取决于温度、压力和接触剂,与原始有机质类型无关。

2.不同沉积环境的原油甾烷构型的差异 不同环境下5β+14β/5α甾烷比值(图18)。 在淡水环境形成的原油5β+14β/5α甾烷比值较高,而咸水环境的原油该比值 低,反 映 了沉积迅速,成岩作用较快,原油成熟度较低。

同样图19为原油5aC27胆甾烷/总的甾烷比值更清楚的显示在咸水环境原油中高。



图15 m/e217质量色谱图 Fig.15 M/e217 mass fragmentograms



图16 5α(H) + 5β(H)、C27、C28、C29甾烷的分布关系

Fig.16 The relative distributions of $5\alpha(H) + 5\beta(H)$ C_{27} . C_{28} . C_{29} steranes



图17 甾烷(5β+14β/5α) 比值随埋深的变化







+14β/5α比值



图19 不同沉积环境胆甾烷/总的甾烷比值

Fig.19 Cholestane/total sterane of oils produced from different facies

结 语

原油和生油岩中的生物标记化合物的特征与沉积环境如淡水、咸水、海相有着密切的 联系。由于原始有机母质和沉积成岩作用等的差异而造成。海相原油在许多方面与咸水 湖相原油有着相似的特征。变质程度影响着生物标记化合物构型的变化。因此,对生物 标记化合物的研究,不仅可以判断变质的程度,而且可以再造沉积环境。

(收稿日期1984年1月4日)

参考文献

- 11 Anding, C., M.Rohmer, G. Ourisson, 1976, Non-specific biosunthesis of hopane triterpenes in a cell free sustem from Acetobacter rancens. J. of Amer. Chem. Soc. 98:1274
- E2: Barton, D. H. R., G. Mellows, D. A. Widdowson, 1971, Biosynthesis of terpenes and steriods part III. Squalene cyclization in the biosynthesis of triterpenoids; the biosynthesis of fern-9-ene in *Polypodium vulgare*. J. of Amer. Chem. Soc. (C)P. 110
- 33 Bendoraitis, J. G., 1973. Hydrocarbons of biogenic origin in petroleum-aromatic triterpenes and bicyclic sesquiterpenes. Advances in Organic Geochemistrv 1973, pp. 209-224.
- 341 Bird, C.W., J.M.Lynch, F.J.pirt, W.W.Reid, C.J. Brooks, B.S.Middleditch, 1971. Steroids and squalene in Methylococcus capsulatus grown on methane. Nature 203, P. 473.

- Caspi, E., Z. M. Zander, J. B. Greig, F. Mallory, R. Conner, J. Landrey, 1968. Evidence for a nonoxidative cyclization squalene in the biosynthesis of tetrahymanol. Journal of American Chemical Society 90, P. 3564.
- (6) de Rosa, M., A. Gambacorte, L. Minale, J. Bulock, 1971. Bacterial triterpenes. Chem. comm. P. 619.
- (7) Fan pu, Luo Binjie.Huang Ruchang, Shen Pihg,Hui Rongyao.Shao Hongshun. Wang Youxiao, Rong Guanghua, 1980.Formation and migration of continental oil and gas in China (1). Scienta Sinica23 (10), PP. 1286-1295.
- (8), 1980. Formation and migration of continental oil and gas in China(]I). Scienta Sinica 23 (11), PP. 1417-1427.
- (8) Huang, W. Y. and W. G. Meinschein, 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 40, 323-330.
- (10), 1979. Sterols as ecological indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, 739-745.
- [11] King, J. D., 1982. Geochemical data processing with the DS-50 data system. American Society for Mass Spectrometry, Extended Abstracts.
- (12) Mackenzie, C., A. Lewis and J. R. Maxwell, 1981. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales. Paris Basin, France-IV. Laboratory thermal alteration studies. Geochimica et Cosmochimica Acta 43, PP.2369-2376.
- (13) Seifert, W. K. and J. M. Moldowan, 1978. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils.Geochimica et Cosmochimica Acta 43.PP. 111-126.
- [14], 1980, The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry physics and Chemistry of the Earth 12, PP. 229 --237.
- (15), 1981. paleoreconstruction by biological markers. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, P. 790.
- (16) Zander, J. M., J. B. Greig, E. Caspi, 1970. Tetrahymanol biosynthesis. Journal of Biological Chemistry 245: 1247.

CHARACTERISTICS OF BIOMARKER COMPOUNDS (CYCLOAKANES) IN OIL FORMED UNDER VARIOUS DEPOSITIONAL ENVIRONMENTS

Fan Pu

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica) J. David King George E. Claypool (U. S. Geological Survey, Denver, CO 80225)

Abstract

It has recently become possible to accurately determine the structures and relative amounts of organic compounds of biological significance through the use of computerized Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC/MS). These compounds derive from primal organisms and still retain the basic caron skeleton throughout the process of diagenesis and subsequent formation of oil and gas. Because of the study the source and evolution of petroleum.

The compounds present in oils depend upon the depositional environment and the types of organisms contributing organic matter to the sediment. For example, oils formed from terrigenous organic matter tend to be high in phytowaxes and n-alkanes as opposed to oils from marine facies which tend to contain more cyclic compounds. Accordingly, steranes and terpanes in oils formed under various depositional environments should be expected to exhibit different characteristics.

Systematic discussion of the characteristics of biomarkers as influenced by the depositional environment and salinity of the associated aqueous medium has been lacking. Oils and source rocks from China and a few other locations have been examined to determine the influence of depositional environment on biomarker parameters. Thus, results of GC/MS analyses can be empirically related to biological input, aqueous salinity and depositional environment.

Examination of oils and source rocks formed under various depositional conditions shows that biomarker parameters can be related to marine, saline and freshwater environments. Differences are due mainly to organic input from organisms present in the various aqueous media. Marine oils show similar characterstics to saline lacustrine oils but are significantly different from fresh water facies oils. Thermal maturity affects all the biomarkers predictably within any facies type.