

生物标志物苯并藿烷系列的新发现及其地化意义

罗斌杰 王广玉 李新宇

张子彦

(中国科学院兰州地质研究所)

(玉门石油管理局研究院)

藿烷系列化合物的各类参数,已在石油地球化学研究中普遍应用,可有效地判断有机质类型及其成熟度。芳构藿烷已发现有四芳和三芳藿烷,近年来又发现了一类新的单芳六环藿烷-苯并藿烷C₃₂-C₃₅系列,〔^{1,2,3}〕它们分别检出于碳酸盐岩和原油(G. Hussler, 1984)、磷酸盐和非磷酸盐沉积物(H. Belayouni, 1984)、新疆准噶尔盆地侏罗系含煤地层埋深617.7—619.7米的黑色泥岩(盛国英、傅家谟, 1985)、陕甘宁盆地侏罗系、上三叠统与石炭二叠系的碳质页岩和油页岩(黄汝昌、王广玉,未发表)中。笔者在酒西盆地地下白垩统黑色泥岩中检出了C₃₂、C₃₃、C₃₅等苯并藿烷,更有意义的是,还首次鉴定出了C₃₁苯并藿烷,即C₂₉-降苯并藿烷,这进一步丰富了生物标志物的内容。

样 品

六个岩样采自酒西盆地石北凹陷和青西凹陷的四口钻井岩芯,时代属下白垩统。样品产出深度及岩性特征见表1。

表1 岩样采出位置及岩性特征

Table 1 Samples location and their lithological character

采样地区	井号	岩性	埋深(米)
石北凹陷	单25	黑色页岩	1625—1626
石北凹陷	单25	黑色页岩	1929—1931
石北凹陷	单26	黑色页岩	1815—1817
石北凹陷	单26	黑色页岩	2128
青西凹陷	Y512	黑色页岩	3348—3349
青西凹陷	Y506	黑色页岩	3706—3707

实验条件及鉴定特征

对岩样抽提物的饱和烃馏分作了色谱-质谱分析。实验是在克拉玛依油田研究院的Finigan-MAT 4021 C型GC-MS-DC系统上完成的。色谱柱为30m×0.25mm id,内涂SE-54的熔融石英毛细管柱,柱温为140℃—340℃,以2℃/分速率程序升温,进样量约1—2μl。质谱仪采用电子轰击方式,电子能量70电子伏特,分析结果用INCOS数据处理。

苯并藿烷是一类以六环为骨架的化合物,它在C₃₂位上带有不同的R基因,G. Hussler从岩石抽提物及原油中分离出这类单个化合物的晶体,并用NMR, MS及X衍射分析证实其有两种结构(图1)(a)20、30-环化-17α(H)-二升藿烷-20,22,31三烯(C₃₂H₄₈);(b)20、32环化-32-甲基-17α(H)-三升藿烷-20,22,31-三烯(C₃₃H₅₀)。其中,以I型结构更为合理〔3〕

从结构式可以看出,苯并藿烷的分子量较大,F环又是一个苯环,G. Hussler (1984)在岩石及原油芳烃馏分中检出了这类化合物。但其结构表现的饱和烃性质似乎更强些,中国科学院兰州地质

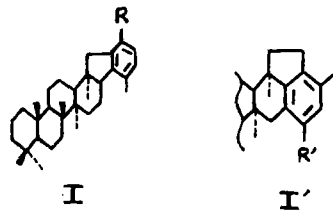


图1 苯并藿烷结构图

Fig.1 Structures of benzohopanoids

所及贵阳地球化学研究所都在饱和烃馏分中检出了苯并藿烷，而且效果良好。

我们采用了 m/e 191特征碎片的质量色谱图对苯并藿烷系列化合物进行检测。它们位于 C_{32} -二升藿烷之后〔图2〕，当柱温升高到 300°C 左右开始顺序析出，其质谱碎片具有三个特点：

(1) 以藿烷特征碎片(m/e 191)为基峰；

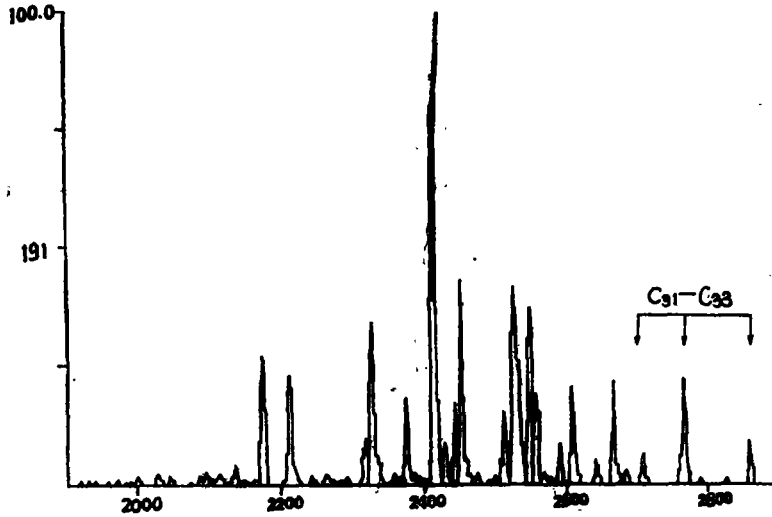


图2 酒西盆地生油岩中苯并藿烷出峰位置图(质量色谱)

Fig.2 Partial mass fragmentogram (m/e 191) of benzohopanoids in source rock from Juxi Basin

(2) 具有苯环的特征碎片(m/e 211、226)。并随苯环上R基团不同而变化，其相应的特征碎片为 $211+14n$ 和 $226+14n$ ($n=0-3$)。

(3) 具苯环与藿烷上E环缩合的特征碎片， m/e 为 $144+14n$ 和 $157+14n$ ($n=0-3$)。

上述三组特征峰可以证明是苯并藿烷类化合物。

酒西盆地上述样品的质量色谱图中可明显地找到 C_{32} 、 C_{33} 、 C_{35} 苯并藿烷的三组特征碎片。其分子离子质量数分别为432、446、474，并有相应的 $M-15$ 峰，其中前二者的扫描数分别为2768、2870。

此外，在上述样品的质量色谱图中还存在有扫描数为2711的特征峰，其质谱图见图3。分子离子 M^+418 、 M^+-15 峰明显。具有 C_{32} - C_{35} 苯并藿烷的特征碎片。图5表示了它的可能断裂方式。同藿烷及 C_{32} - C_{35} 苯并藿烷一样，它以C环的开裂为特征， m/e 191是最稳定的裂解碎片，其次有包括D和E环及F环在内的 m/e 212、 m/e 197碎片；D环开裂得到 m/e 158和 m/e 144碎片；B环的开裂产生了 m/e 123碎片。

将该化合物质谱特征与苯并藿烷 C_{32} - C_{35} 系列对比，其分子离子 M^+ 比 C_{32} 小15(少一个甲基

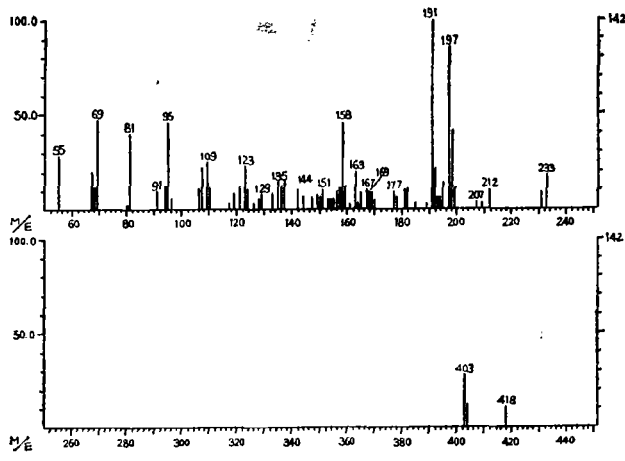


图3 C₃₁苯并萘烷质谱图
Fig.3 Mass spectrum of C₃₁ benzohopane

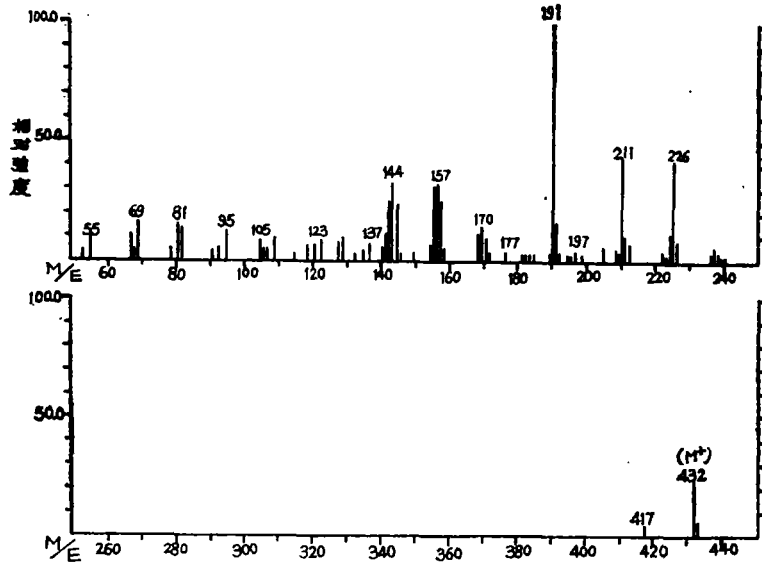


图4 C₃₂苯并萘烷质谱图
Fig.4 Mass spectrum of C₃₂ benzohopane

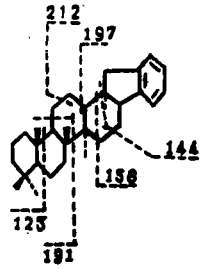
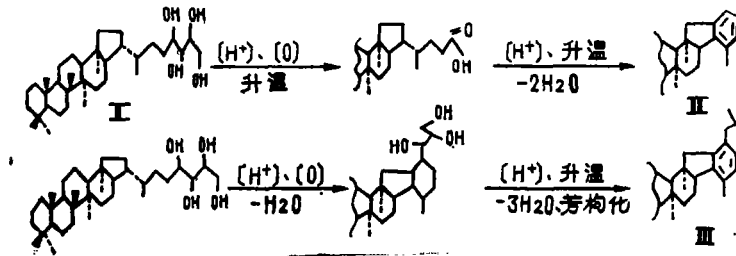


图5 C₃₁苯并萘烷断裂方式图
Fig.5 Possible mode of C₃₁ benzohopane fragmentation

—CH₃)；图5中的m/e 197, m/e 212正好比C₃₂苯并藿烷的特征碎片离子(m/e211, m/e226)少了m/e 14个质量数(—CH₂—)，而且具有特征碎片m/e144及m/e 158，因此，我们认为图2中扫描数为2711的化合物C₃₁苯并藿烷。此外，前述碎片方程中n值应为-1。

形成环境的讨论

目前，还未在现代生物体及近代沉积物中发现苯并藿烷。G. Hussler等认为，苯并藿烷可能来源于生物体中的细菌藿烷类化合物，即一种原核生物细胞膜中的C₃₅-四羟基生物藿烷醇(bacteriohopantetrol)，它可能有以下两种演化机理(图6)。可以看出，这两种方式都要求有酸性催化的氧化介质环境。因此，在沼泽化沉积环境下形成的含煤岩系、碳质页岩及油页岩等往往有苯并藿烷的形成。Cuy Oaurission, T.S. Yont cheff等从微生物代谢物及泥炭中检出了细菌藿烷[4],[5]，证明苯并藿烷确实可在含煤岩系形成。



I. 细菌藿烷 II. C₃₂苯并藿烷 III. C₃₅苯并藿烷

图6 细菌藿烷向苯并藿烷演化机理

Fig.6 Evolution mechanism from bacteriohopantetrol to benzohopanes I. bacteriohopantetrol II. C₃₂ benzohopane III. C₃₅ benzohopane

地质体中的酸、醇等有机化合物随演化程度的升高而转化成烃类化合物，这个过程可能在成岩作用早期就已完成，苯并藿烷的形成可能应在早期成岩作用阶段。因此，一些学者把它作为低成熟沉积岩的标志物[1]。细菌藿烷脱羟基后形成藿烷系列(C₂₇—C₃₅)与苯并藿烷系列的形成之间有一定的成因联系。而且苯并藿烷象其它芳香类化合物一样可发生降解作用，形成降苯并藿烷。我们认为，C₃₁苯并藿烷应是C₃₂苯并藿烷的降解产物，因此，C₃₁苯并藿烷与藿烷的比值，亦应可以作为热演化参数，该比值随热演化程度的增高而增大。

酒西盆地中苯并藿烷的产出特征

在藿烷系列中普遍将Ts/Tm参数应用于热演化研究。实际上，该参数也受沉积环境和母质类型的影响。在酸性介质形成的碳质泥岩，即具有沼泽化的环境下，即使成熟度较高，Ts/Tm也常出现异常的低值。酒西盆地及陕甘宁盆地的研究都表明，在地质剖面中苯并藿烷系列的产出位置与Ts/Tm参数的低值异常(Ts/Tm<0.1)相对应。这说明酸性介质的沼泽化环境有利于苯并藿烷的形成而不利于Tm向Ts转化。因此，苯并藿烷的出现及Ts/Tm的异常低值具有一定的指相意义。即随着Ts/Tm的降低及苯并藿烷/藿烷比值的增高，指示有机质的形成环境发生沼泽化。酒西盆地检出苯并藿烷的单25井、单26井、Y512井及Y506井，当时的沉积位置正是湖滨沼泽相环境。而在该盆地内典型的湖相沉积岩中未发现苯并藿烷。

在成岩作用和深成作用阶段，藿烷C₂₉ (20S/20R)，藿烷/莫烷比值都随有机质成熟度增高而增大，它们的变化可以反映有机质的成熟作用阶段。从酒西盆地降苯并藿烷及苯并藿烷的分布来看，它可能形成于早期成岩作用阶段，但在晚期仍有明显的保存。酒西盆地中其产出深度可从1600—3700米。

结 论

C₃₁—C₃₅五个苯并藿烷所组成的一个系列化合物，其中C₃₁苯并藿烷是C₃₂—C₃₅苯并藿烷的降解产物。苯并藿烷系列可指示沉积环境沼泽化及介质条件酸化。C₃₁苯并藿烷/藿烷比值可反应出有机质的热演化。

本文在样品的分析过程中得到杨斌、蒋助生等同志的支持与帮助，谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 盛国英等, 1985, 《地球化学》, 第一期, 第25—29页。
- [2] H. Belayouni et al., 1984, Org.Geochem., Vol. 8, pp.741-754.
- [3] G.Hussler et al., 1984, Org.Geochem., Vol. 6, pp.39-49.
- [4] Guy Ourisson et al., Pure & Appl.Chem., Vol.51, pp.709-739.
- [5] J.S.Youtcheff et al., 1983, Org.Geochem., Vol. 5, No. 5, pp.157-164.

IDENTIFICATION OF A NOVEL SPECIES OF HEXACYCLIC A ROMATIC HOPANOIDS AND DISCUSSION OF THEIR GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE

Luo Binjie Wang Guangyu Li Xinyu

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica.)

Zhang Ziyang

(Scientific Institute of Yumen Petroleum Management Bureau)

Abstract

Benzohopane series (C₃₁—C₃₅) have been studied and a new species—C₃₁benzohopane (C₂₉-norbenzohopane) was first identified in black mud-stones from 6 core samples in Juxi Basin (Lower Cretaceous Strata). They are particularly abundant in carbonaceous shales, which representative of acid medium in marsh environment. Though assumed to be formed in the early stage of diagenesis, from bacterial C₃₅ hopanoid precursors, they might also be reserved in the later stage (up to the depth of 3700m). Two possible evolution mechanisms were proposed and the remarkable phenomenon that the high concentration of benzohopanoids matches the low ratio of Ts/Tm was observed. The ratio of C₃₁ benzohopane/hopanoids can be a new indicator of organic maturity.