

D环芳构化8,14-断藿烷的形成、演化及其地球化学意义*

卢松年 李伟民 何伟

(中国地质大学 北京)

内容提要 本文研究了芳烃馏份中D环芳构化8,14-断藿烷和苯并藿烷随深度的变化规律提出作为有机质成熟度的新参数: D环芳构化8,14-断藿烷/(D环芳构化8,14-断藿烷+苯并藿烷)。该参数随深度增加几乎成线性增大,较以往的生物标志物参数更能指示生油岩生油的全过程。引起该参数随深度增大的原因不是两类化合物之间的相互转化,而是他们在形成和消失的时间及速度上存在着差异。辽河西部凹陷下第三系生油门限、生油高峰期该参数值分别为0.3、0.5。

主题词 D环芳构化8,14-断藿烷, 苯并藿烷, 成熟度, 辽河油田。

第一作者简介 卢松年 男 54岁 教授 石油地质及石油地球化学。

近年来,芳烃馏份中的生物标记化合物研究得到了很大发展。在研究原油和生油岩的成熟度、原油的生物降解和运移以及油源对比等方面显示出了它的重要性。

D环芳构化8,14-断藿烷(以下简称D芳8,14-断藿烷)和苯并藿烷是两类单芳构化的生物标记化合物,由Hussler等(1984)^[4]首先在碳酸盐岩样品的芳烃馏份中检出,盛国英等(1985)^[1]在不成熟的侏罗系煤系泥岩中检测到苯并藿烷。罗斌杰等(1986)^[2]在下白垩统页岩中也检测出苯并藿烷。笔者运用GC和GC-MS等手段系统地分析了辽河西部凹陷下第三系原油和岩石抽提物的芳烃馏份¹⁾,检测出具特征性的D芳8,14-断藿烷和苯并藿烷。这两类化合物的形成和规律性地演化,具有重要的石油地球化学意义。

样 品

本文所用原油和生油岩样品见表1。其中生油岩均为岩心样品。层位包括沙河街组一段、三段、四段和东营组,深度从1859m到3800m,岩性均为深色泥岩,其物源和环境的差异较小。据这些样品的饱和烃馏份检出的生物标志化合物,曾对研究区下第三系生油岩的演化等问题做过研究¹⁾,而芳烃馏份中D芳8,14-断藿烷的检出进一步深化

* 中国科学院科学基金资助的课题。

中国科学院地球化学研究所开放研究实验室课题编号OGL-85-16

1) 卢松年等,我国稠油芳烃中新的生物标记化合物的检出及其意义,科学通报1987年第7期

了上述研究。

实 验

芳烃馏份预处理 氯仿抽提物或原油经沉淀沥青质、 $Al_2O_3-SiO_2$ 柱色层,取其苯馏份,用高效液相色谱(HPLC)切割,以茛为界线,茛和茛以前的馏份即为所需之芳烃馏份。

表 1 样品和分析结果
Table 1 Sample and analytical results

样 品	岩 性	深 度 (m)	层 位	$\frac{C_{29}-C_{33} \text{芳}8,14\text{断萘烷}^*}{C_{32}-C_{35} \text{苯并萘烷}}$	MAH参数**
岩46	黑色泥岩	1859	ES ₃	0.03	0.03
岩1	灰褐色泥岩	2139	ES ₃	0.35	0.26
岩47	黑色泥岩	2526	ES ₃	0.45	0.31
岩31	黑色泥岩	2920	ES ₃	1.98	0.66
岩37	黑色泥岩	3508	ES ₃	3.92	0.80
岩43	黑色含化石泥岩	3800	ES ₃	34.88	0.97
岩D6	深灰褐色泥岩	2017	ED	0.19	0.16
岩14	黑色泥岩	2227	ES ₄	0.31	0.23
岩10	灰黑色泥岩	2399	ES ₄	4.16	0.81
岩41	黑色泥岩	2735	ES ₁	0.74	0.43
岩32	黑色泥岩	3119	ES ₁	3.74	0.79
油9	原 油	1391—1439	ES ₂	1.94	0.66
油14	原 油	1418—1438	ES ₄	3.90	0.80
油2	原 油	1536—1653	ES ₃	1.34	0.57
油3	原 油	1135—1181	ES ₃	7.18	0.88
油4	原 油	3053—3118	ES ₄	1.55	0.61
油6	原 油	1555—2071	ED	2.00	0.67
油砂2	油 砂	972	ES ₃	0.71	0.42

* 由m/z365和m/z191质量色谱图上归-化后的峰面积计算获得 $C_{29}-C_{33}$ D芳8,14-断萘烷

** $C_{29}-C_{33}$ D芳8,14-断萘烷 + $C_{32}-C_{35}$ 苯并萘烷

色谱-质谱条件 Finnigan Mat 4515色谱-质谱-计算机系统。25m×0.32mm弹性石英毛细管柱,固定液OV-1。He为载气。程序升温80—290℃,2.5℃/min。离子化电压70eV。

D芳8,14-断萘烷和苯并萘烷的鉴定特征

本文利用GC-MS手段对这两类标志物进行鉴定,主要依据其质谱图和保留时间,参考Hussler等(1984)的谱图资料进行对照确认。

D芳8,14-断藿烷的结构是根据波谱数经合成标样提出的〔4〕。由于D环芳构化的结果,致使C-18上的甲基移到C-21位。其质谱特征除基峰是C-21位上的烷基侧链断裂而形成的 m/z 365碎片外,和8,14-断藿烷类似。在D芳8,14-断藿烷分子中,C-12和C-21是苯甲位,C-11(12),C-21(22)键容易断裂,所得到的碎片都具有稳定的苜基结构,如

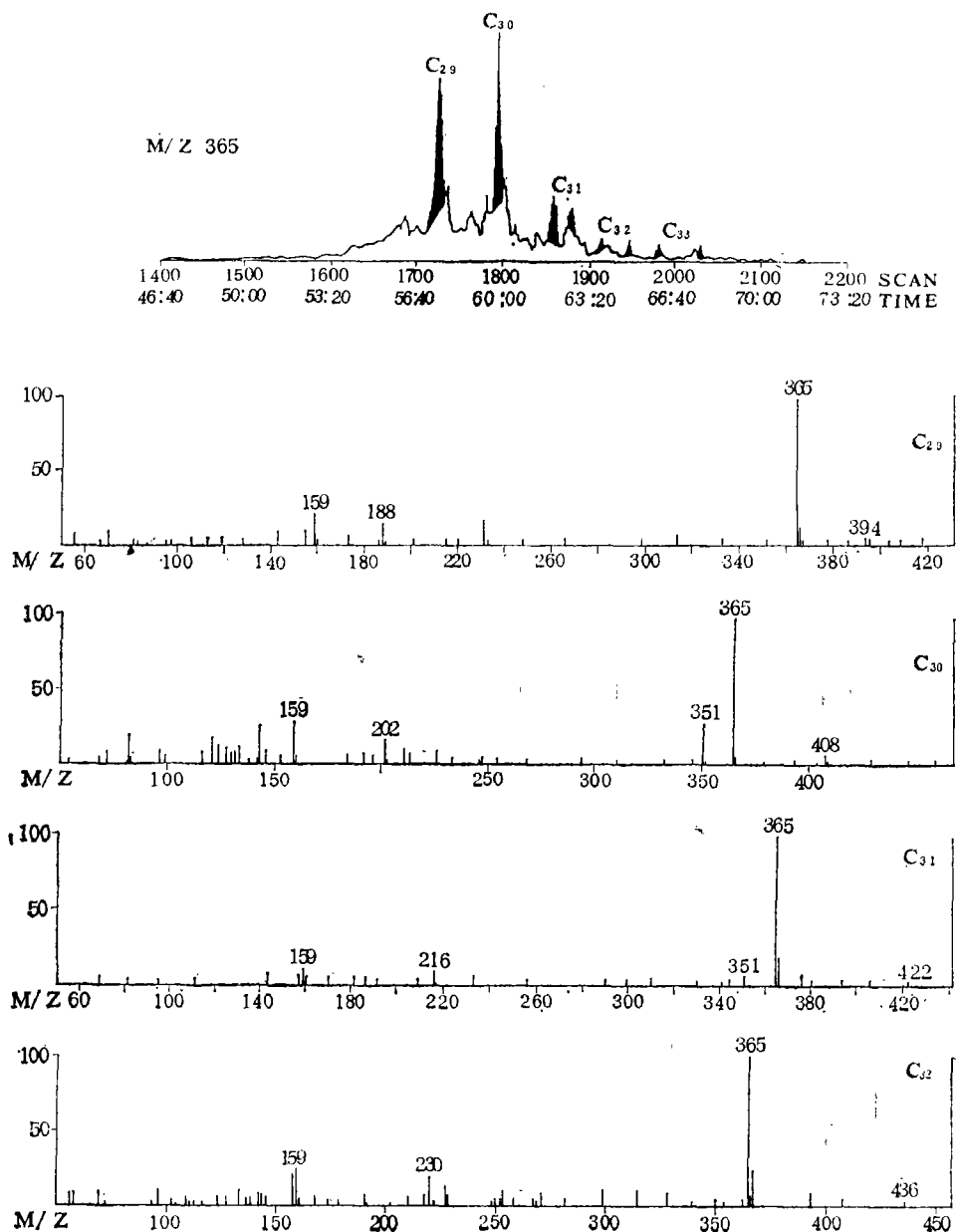


图 1 D芳8,14-断藿烷的质量色谱图和质谱图

Fig. 1 Mass chromatogram and mass spectra for ring D aromatized 8, 14-secohopanes

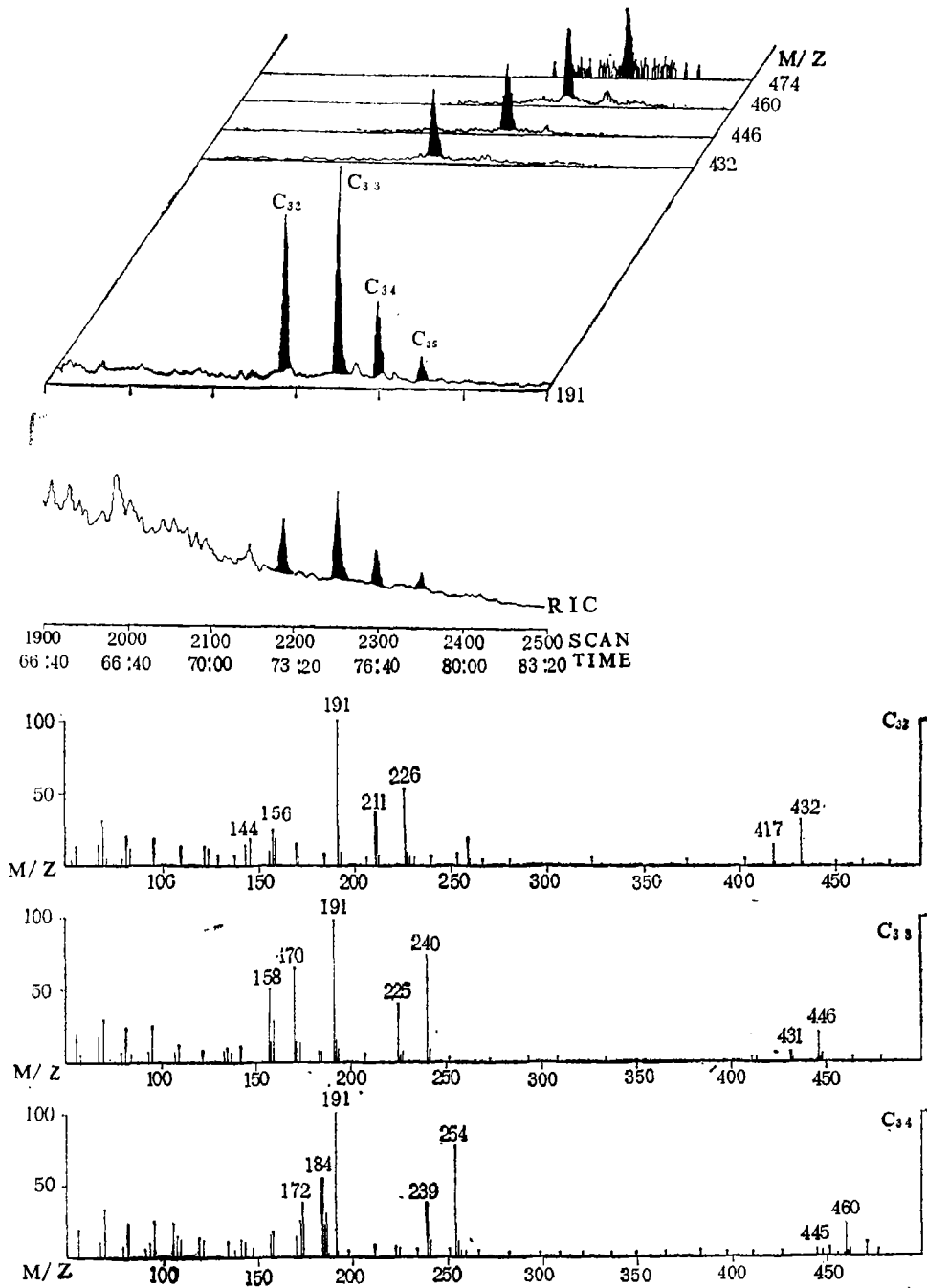


图2 苯并藿烷的质量色谱图和质谱图

Fig. 2 Mass chromatograms and mass spectra for benzohopanes

m/z 365作为这一类化合物的质谱基峰, m/z 159和 m/z 188 + 14n碎片在各个同系物的质谱中均有明显丰度(图1)。 m/z 159和 m/z 188 + 14n碎片的存在, 以及藿烷骨架芳构化的顺序是D环到A环的事实都说明了芳构化是发生在D环上。本文共检出 C_{29} — C_{33} 五个

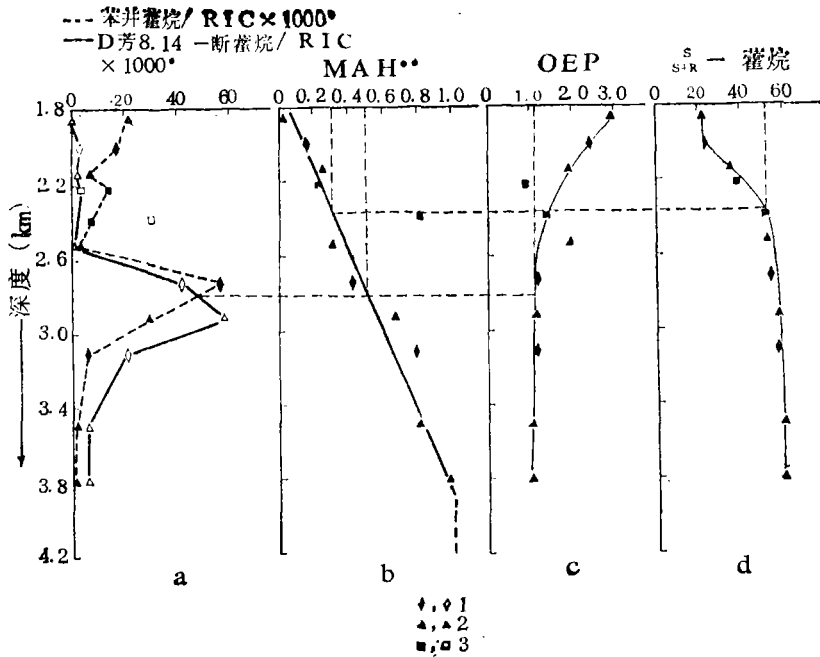
体(图 1)，并且无论是岩石抽提物还是原油，都以C₂₉和C₃₀为主。D芳8,14-断藿烷在色谱上的保留时间和三芳甾烷相当，先于苯并藿烷流出。

检测到的苯并藿烷有四个，分子量432+14n(n=0-3)，碳数C₃₂-C₃₅(图 2)。苯并藿烷的质谱基峰为m/z191，和藿烷一样，也是C环断裂所得到的分子左半部分碎片。但分子右半部分和藿烷相比，多了四个不饱和度，因此，存在m/z211+14n和m/z226+14n(n=0-3)碎片。另一组特征碎片是m/z144+14n和m/z156+14n，它们是多烷基取代萘所特有的碎片，反映了藿烷骨架上的苯环是在E环。获得的质谱图(图 2)和Hussler等〔4〕的一致。苯并藿烷的分子量较大，一般在芳烃馏份的气相色谱上有最大的保留时间。根据这些特征确定了碳数C₃₂-C₃₅，分子量为432—474 的四个苯并藿烷同系物(图 2)。

讨 论

目前对这两类单芳构化生物标记物的分布、演化规律以及可能说明的地球化学问题，了解尚少，Hussler等(1984)〔4〕认为苯并藿烷出现于沉积早期，是低成熟或不成熟的标志，而D芳8,14-断藿烷则形成较晚，是成熟的标志。作者系统地研究了研究区内的这两类化合物，证明Hussler等的看法是正确的，并且进一步发现它们的形成和演化有明显的规律，对指示生油岩的热演化过程更为敏感有效。

1. D芳8,14-断藿烷的形成和演化



1. 沙一段或东营段 2. 沙三段 3. 沙四段

图 3 D芳8,4-断藿烷，苯并藿烷和MAH值随深度的变化

Fig. 3 Variations of amount of ring D aromatized 8, 14-secorhopanes, benzohopanes and MAH with depth

D芳8,14-断藿烷和苯并藿烷在西部凹陷下第三系的原油和岩石抽提物中普遍存在, 两者的丰度随深度的变化示于图3a。由图可见, 两条随深度变化的折线在2800m处(接近以前确定的生油高峰位置^[4])相交。交点以上, 苯并藿烷多于D芳8,14-断藿烷; 交点以下, D芳8,14-断藿烷多于苯并藿烷, 即苯并藿烷在成熟的生油岩中丰度就已经较大, 在达到高值后, 迅速减小, 而D芳8,14-断藿烷在接近生油门限时, 才开始出现, 达到高值较晚, 减小的速度较慢。表现出两者在形成时间、形成速度和消失时间, 消失速度上存在着差异。

D芳8,14-断藿烷和苯并藿烷均来自生物体中的五环三萜类先体。苯并藿烷可能直接由象C₃₀细菌萜醇(α)那样的生物先体, 在沉积初期经有微生物参与的化学反应形成。当作用于有机质的热应力增大时, 它受到破坏。藿烷碳架的五个稠环中, 最容易被破坏的是C环, 这可从自然环境下开环多发生于C环的事实以及质谱断裂方式得到证明。因此, 苯并藿烷随深度增加, 容易在C环断裂, 可以降解成在原油和生油岩中常见的低分子烃, 如二环萜、三环二萜和烷基萜等, 而使本身的丰度下降。

D芳8,14-断藿烷则是在作用于有机质的热应力增大的情况下, 由藿烷类先体经芳构化和开环而形成, 所以它的形成时间较晚。C环断开后, 在结构上比苯并藿烷少一个六员饱和环, 由于分子内扭曲力较小而更加稳定。当进一步受热时, 它也受到破坏, 但降解的速度比较慢, 很可能在C-11(12)键位置和侧链处断裂而降解成象二环萜类以及烷基萜那样的常见低分子烃。

基于以上讨论, 可以假设如图4的演化途径。图3a的变化趋势是图4演化的结果,

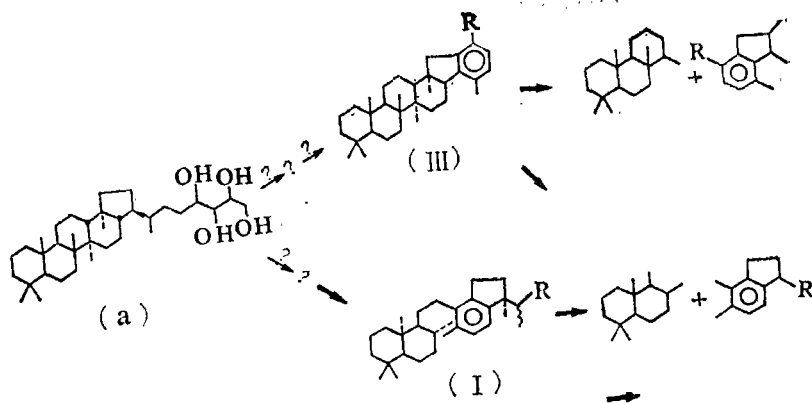


图4 D芳8,14-断藿烷和苯并藿烷的可能演化途径

Fig. 4 Assumed scheme for the evolution of benzohopanes and ring D aromatized 8,14-secohopanes

反映出D芳8,14-断藿烷和苯并藿烷这两类化合物的形成时间、形成速度和消失时间、消失速度, 都存在着差异。应该着重指出的是, 这种时间和速度的差异, 不是相互消长的关系, 即苯并藿烷与D芳8,14-断藿烷之间没有直接或间接的相互转化关系。因为这两类化合物在结构上存在着较大差别(芳环位置不同), 很难设想它们之间在热的作用下, 能够相互转化。

D芳8,14-断藿烷同系物, 分子量为 $394 + 14n$ ($n = 0 - 4$), C₃₁以上有22R和22S异构

2. MAH参数的提出及其石油地球化学意义

既然D芳8,14-断藿烷和苯并藿烷在岩性相似埋深递增的样品中,呈规律性的变化,那么,就可能选择参数 $C_{26}-C_{33}$ D芳8,14-断藿烷/ $(C_{26}-C_{33}$ D芳8,14-断藿烷 + $C_{32}-C_{35}$ 苯并藿烷),以下简称MAH参数,并以其研究油、岩的演化阶段。一般认为,具有相似先体的生物标志物烃类(如 T_m , T_s ; 20R, 20S甾烷; 藿烷, 8,14-断藿烷)之间相互的转化是存在的,但并不是所有来自类似先体的标志物之间都能直接或间接地相互转化。反映有机质受热程度的地球化学参数往往在能够相互转化的烃类之间进行选取(如 $\beta\beta/\beta\alpha$ -藿烷, $S/(S+R)$ -甾烷)。但如前所述,本文所研究的D芳8,14-断藿烷和苯并藿烷之间并不具备这种性质。所以,选择MAH参数的前提不是它们之间的相互消长,而是它们的形成时间、形成速度和消失时间、消失速度之间的差异。这是因为,逐渐形成的标记物之间或逐渐消失的标记物之间,由于形成和消失的速度不同,它们的相对丰度也同样可以反映有机质的受热程度。

图3b是MAH参数值随深度的变化。深度增大,MAH参数值增加,与深度之间呈近似直线的关系。对照饱和烃中甾、萜烷数据的变化(图3c、d),MAH参数显然也是有效的成熟度参数。随有机质成熟程度增加,该参数值增大,而且,更为可取的是,较之其它参数,能在更大深度(更高温度)上,敏感地反映生油岩有机质的成熟程度。它在生油门限上下、低成熟带(上生油带)和高成熟带(下生油带)中都有明显变化。因此,有可能在生油岩形成石油的全过程中起到指示成熟度的标记作用。

由表1和图3a、b所看到的最特征的变化是在2800m处。2800m以上,苯并藿烷>D芳8,14-断藿烷;2800m以下,D芳8,14-断藿烷>苯并藿烷;2800m接近辽河西部凹陷上、下生油带的交界处。因此,可以认为:处于上生油带的生油岩,MAH参数值小于0.5;处于下生油带的生油岩,MAH参数值大于1.0。上生油带上限即生油门限处,MAH参数值约为0.3,大于0.3时,进入生油岩演化过程中的“油窗”。限于样品深度,尚不能确定油窗下限的MAH参数值。西部凹陷生油下限在4000m以下,由图可知,当苯并藿烷消失,MAH参数值为1.0时,接近生油岩演化过程中的油窗下限。

分析的六个原油样品的MAH参数值均大于0.5而小于1.0的事实和972m处油砂的MAH参数值0.42(大于0.3)的事实(表1),都进一步证实了MAH参数指示生油岩成油全过程的有效性。随埋深增大,生油岩的MAH参数值逐渐向原油的MAH参数值靠拢。与利用OEP值判断生油岩的情况相似(图3c),在生油门限附近开始出现成熟的象征(OEP有低值出现,MAH参数有高值出现),进入高成熟带后,OEP稳定在1.0附近,MAH参数值恒大于0.5。不同的是,在OEP稳定于1.0的深度以下,MAH参数值仍持续增加,直至3800m以下,才接近1.0,说明MAH参数还有可能指示油窗下限。

应该指出,本文提出的指示生油门限、生油高峰位置和油窗下限的MAH参数值或许只能用于辽河盆地西部凹陷,能否推广,尚需探讨。但是,MAH参数较之其它参数,更能指示生油岩演化的全过程是可以肯定的。因此,D芳8,14-断藿烷具有重要的石油地球化学意义。

致谢——原油和岩心样品由辽河油田提供。芳烃馏份的高效液相色谱工作由地矿部无锡石油中心实验室佟鼎勋、史静、陈玉琪等同志协助完成。色谱-质谱分析工作由中国科学

院贵阳地球化学研究所向同寿, 李正悦等同志协助完成。工作中还得到史继扬, 张丽洁, 汪本善, 陈军红, 洪紫青等同志的指导和帮助。借此特致谢忱。

收稿日期1986年8月8日

参 考 文 献

- [1] 盛国英等, 1985, 地球化学, 第1期, 75—79页。
 [2] 罗斌杰等, 1986, 沉积学报, 第4卷, 第2期, 125—129页。
 [3] 卢松年等, 1986, 地球科学, 第3期, 295—302页。
 4. Hussler G. et al., 1984, Org. Geochem. V. 6, p. 39-49

RING D AROMATIZED 8,14-SECOHOPANES IN CRUDE OILS AND SOURCE ROCKS ITS GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE

Lu Songnian Li Weimin He Wei

(Beijing postgraduate School, Wuhan College of Geology)

Abstract

Ring D aromatized 8,14-secohopanes (C29-C30) and benzohopanes (C32-C35) have been detected in particular abundance in the aromatic fractions of crude oils and source rocks from the western depression of Liao-He Basin. The variations of amount of both families with depth have been studied and showed that there are more benzohopanes in source rocks shallower than 2800m depth and more ring D aromatized 8,14-secohopanes deeper than 2800m.

Both families are thought to be the products formed from bacterial hopanoid precursors. Benzohopanes are particularly abundant in immature source rocks. They might be formed directly from the C35 bacterial hopanol by chemical reaction attended by microorganism in the early stage of sedimentation. With increasing temperature, they can be easily destroyed, probably by cleavage of ring C which is unstable, to some of bicyclic terpanes or tricycloditerpanes and alkylated indanes which occurring in crude oils and source rocks.

Ring D aromatized 8,14-secohopanes do not appear until threshold. They may be formed from hopanoid precursors by aromatization cleavage of the fragile 8(14) bond on ring C under thermal stress. Until 2800 M their amount is increasing. Further thermal stress would destroy this family, in particular by cleavage of 11(12) bond and side chain, both are fragile benzylic position, and yield some of bicyclic terpanes and alkylated indanes. The rate of destruction is lower than that of benzohopanes, probably due to the stable molecular structure of ring D aromatized 8,14-secohopanes which has one less 6-membered carbon ring than that of benzohopanes.

In short, there are differences in the time and the rate of their formation and destruction.

It is difficult to assume from their molecular structure that ring D aromatized 8, 14-steroidanes and benzosteroidanes can be transformed each other under thermal stress. But the ratio of (C_{29} - C_{33}) ring D aromatized 8, 14-steroidanes / (C_{29} - C_{33} ring D aromatized 8, 14-steroidanes + C_{32} - C_{35} benzosteroidanes), MAH parameter briefly, can act as a powerful maturation parameter. MAH parameter increases steadily with increasing maturation, because of the difference in the time and the rate of formation and destruction of these two families. In our studied basin, the value of MAH parameter is 0.3-0.5 for upper oil-generating zone and 0.5-1.0 for lower oil-generating zone.