

现代沼泽沉积物中三、四环萜类的分布及演化特征

段毅 罗斌杰

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 对甘南和滇池现代沼泽沉积物中三、四环萜类的研究表明:在现代沼泽沉积物中,具类海松烷骨架的化合物以海松烷型化合物数量最多,而松香烷型化合物数量较少;长链三环萜烷中存在 $C_{21}C_{23}$ 和 C_{24} 化合物以 C_{23} 为顶点的倒“V”字型分布,正常四环萜烷呈以高碳数为主峰的“阶梯型”分布,有意义的的是样品中均含脱-A-羽扇烷和壳松烷四环萜烷。在早期成岩过程,海松烷型二萜类主要是形成烯烃和烷烃,而松香烷型二萜类主要是芳构化作用。

主题词 三、四环萜类 成岩演化 沉积环境 现代沼泽

第一作者简介 段毅 男 33岁 硕士 地球化学

随着煤成气、煤成油的勘探需要,已对沼泽沉积物(岩)中生物标志化合物的研究日益受到重视。三、四环萜类是两类比较重要的生物标志化合物,在生油岩和石油中很丰富,已在石油地球化学中得到广泛应用。本文试图通过甘南和滇池现代沼泽沉积物中三、四环萜类的研究,了解它们在这种特定沉积环境中的组成,分布和一些演化特征,从而能为煤成烃研究及其勘探提供一些有益的资料。

一、样品来源

甘南沼泽样品用手摇钻采取,钻孔位于玛曲县曼尔玛乡附近。钻孔沉积层序从地表往下为:兰灰色泥、黑色夹黄褐色泥炭、黑色泥炭、兰灰色含烛贝壳化石软泥。沉积物 pH 值介于 5-5.4 之间。沉积有机质以草西本物为主。为了进行对比研究,收集了滇池湖泊北岸滇科 1 孔中沼泽沉积样品。所研究样品基本参数见表 1。

表 1 样品基本参数表

Table 1 Parameter list of samples

地区	样品	深度(m)	岩性
甘南	Q-1	0.5	灰色泥
	Q-2	1.1	黑色泥炭
	Q-3	2.0	黑色夹黄褐色泥炭
	Q-4	2.8	黑色夹黄褐色泥炭
滇池	or-17	102	粉砂质泥
	or-32	230	泥
	or-44	320	泥
	煤-11	430	软褐煤

二、分析方法

现代样品在室温下自然凉干后, 粉碎至 120 目, 用氯仿溶剂在索氏抽提器中连续抽提, 抽提物经脱硫后, 用硅胶-氧化铝层析柱进行族组份分离。对脂肪烃组份进行了色谱-质谱分析, 其实验条件为:

色谱部分: 用 SE-54 石英毛细管柱, 直径 0.25mm, 柱长 25m; 柱温 70℃-295℃, 程序升温速度为 3℃; 气化室温度为 300℃; 载气为氦气。

质谱部分: 采用电子轰击源, 电离电压 70ev; 离子源温度为 250℃; 分辨率为 600。

化合物鉴定是根据质量色谱图和质谱图, 并与有关文献报道的资料对比确认的。

三、结果与讨论

1、具类海松烷骨架三环萜类的组成

样品脂肪烃馏分的 GC-MS 分析结果列于图 1 和表 2。峰 3、6、9、10、11 和峰 13 的质谱图与文献报道的谱图有很好的对比性 (philp, 1985; 刘厚仁等, 1986, 煤系中倍半萜和二萜的分布, 第三届全国有机地球化学会议论文), 其中 3 个很少报道的化合物质谱图列于图 1。其余作峰号 (除 12 峰) 化合物是通过谱图解释并参考了有关谱图而推测它们具有海松烷或异海松烷骨架。

表 2 Q-1 样品中 m/z 123 质量色谱图鉴定表

Table 2 List of identification in sample Q-1m/z 123 mass fragmentgram

峰号	化合物名称	分子式	质谱特征 (m/z)	
			分子量	基峰
1	三环萜二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	257
2	三环萜二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	55
3	△ ^{8,9} -山达海松二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	105
4	三环萜二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	109
5	三环萜二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	257
6	13-异海松二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	137
7	三环萜二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	149
8	三环萜二烯	C ₁₉ H ₃₂	260	137
9	异海松-7, 15-二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	109
10	脱氢松香亭	C ₁₉ H ₂₈	256	159
11	海松烷	C ₂₀ H ₃₆	276	247
12	16a (H) -贝壳松烷	C ₂₀ H ₃₄	274	123
13	脱氢松香烷	C ₂₀ H ₃₀	270	255

由图 1 和表 2 可见, 甘南和滇池样品中共检出了 12 种具类海松烷骨架三环萜化合物, 碳数范围为 C₁₉-C₂₀, 主要由海松烷骨架的化合物组成, 松香烷骨架化合物系次要成分。对这类化合物的生源, 许多学者作过较多的研究, 一般认为它们来自高等植物树脂中的三环二萜酸。甘南和滇池现代沼泽沉积物中含有丰富的具类海松烷骨架的三环萜类, 说明它们与高等植物具有一定联系。

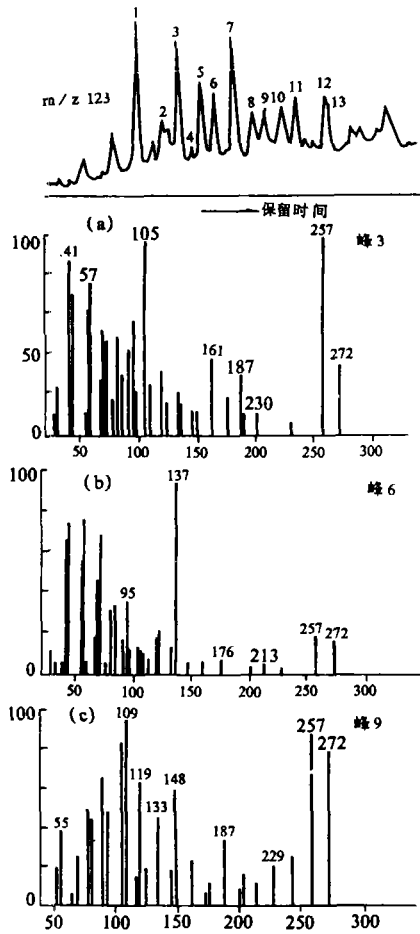


图 1 Q-1 样品中 m/z 123 质量
 色谱图和海松二烯质谱图
 Fig. 1 Sample Q-1 m/z 123 mass
 fragmentgram and mass spectra
 of some pimarathrenes

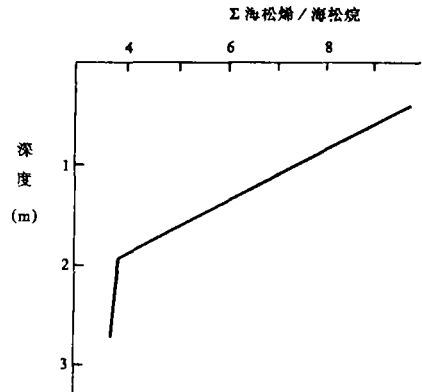


图 2 Σ 海松烯 / 海松烷 比值与深度关系图
 Fig.2 Related diagram between pimarathrene
 / pimarane ratio and depth

2. 具海松烷骨架三环萜类的早期成岩演化

在样品中检出的海松烷型二萜类化合物以烯烃相对含量最高 (图 1, 表 2), 反映了现代沉积物的特点。海松烷相对含量低, 未检出芳香海松烷系列。这说明, 在早期成岩阶段, 海松烷型二萜类主要是通过脱羟基形成烯烃, 进而形成饱和烃。如果用 m/z 123 图上所有海松烯的峰高之和对海松烷峰高作比值, 则发现甘南沉积剖面中该比值在埋深 2 米以前呈规律的减小 (图 2), 2 米之后趋势于稳定。在滇池沉积剖面中, Σ 海松烯 / 海松烷比值随埋深变化不显著, 例如最浅样品 or-17 为 2.43, 最深样品 or-44 是 2.40。这表明, 海松烯在埋深 2 米之内被大量的消减。虽然造成这种消减的原因是多方面的, 但是海松烯逐渐向海松烷转化无疑是其原因之一。松香烷型二萜类只检出脱氢松香烷和脱氢松香亭两种化合物, 未检出其他松香烷型二萜类, 说明在早期成岩阶段, 松香烷型二萜类的形成和演化主要是芳构学化作用。

3、长链三环萜烷的分布

检出的长链三环萜烷不同类海松烷骨架的三环萜类，它们的质谱图基峰均为 m/z 191。从甘南和滇池现代沼泽样品中共检出 9 种长链三环萜烷，碳数分布从 C_{19} 至 C_{27} 。根据各个化合物在 m/z 191 质量色谱图上的强度计算相对丰度，编绘了滇池样品中长链三环萜烷分布直方图 (图 3)，由图 3 可见，前两个样品分布型是 C_{21} 、 C_{23} 和 C_{24} 一种化合物以 C_{23} 为顶点的倒“V”字型，这与青海湖和南沙海洋现代沉积物中长链三环萜烷分布型式极为相似 (罗斌杰等, 1987;)^[1]，说明长链三环萜烷这一分布型式存在于现代不同沉积环境中。后两个样品的主峰分别为 C_{21} 和 C_{20} ，随着埋藏深度增加，出现了主峰前移，这可能与生物降解有关。

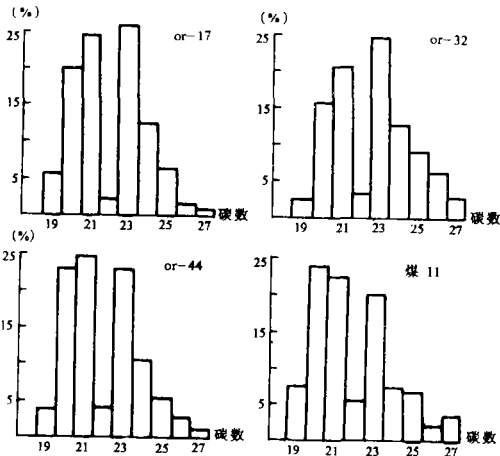


图 3 滇池样品中三环萜烷分布直方图

Fig.3 Percentage distribution of tricyclic terpane in Dian chi samples

4、四环萜烷的分布

所研究样品中均检出了 C_{23} - C_{26} 的正常四环萜烷。 C_{23} 化合物的分子量为 316，质谱图上基峰为 m/z 191。 C_{24} - C_{26} 化合物的质谱图与 Trendel (1982) 报导的相吻合，质谱图上均以 m/z 191 为基峰，具有较强的分子离子峰 (m/z 330, 344, 358) 和 M^+-15 碎片离子峰 (m/z 315, 329, 323)， C_{26} 化合物还具有 m/z 329 特征碎片离子。检出的其他四环萜烷有脱-A-羽扇烷和 10α (H)-贝壳松烷脱-A-羽扇烷的分子量与 C_{24} 正常四环萜烷相同，但是前者质谱图上以 m/z 123 为基峰，具有特征的 m/z 287 碎片峰，与 Schmitter 报导的谱图相同。检出的 $16x$ (H)-贝壳松烷质谱图与 Noble (1985) 报道的相类似，分子离子峰为 m/z 274，基峰为 m/z 123，具有较强的 m/z 259 碎片峰， m/z 245 碎片峰很弱， m/z 231/259 为 0.24，这就不同于扁枝烷和白叶烷 (图 1, 4; 表 2)。

图 5 是滇池样品中正常四环萜烷分布直方图，甘南样品中正常四环萜烷的分布与该图相类似。从图中可以看出，各个样品中 C_{26} 正常四环萜烷占有所有正常四环萜烷的 50% 以上，而且呈以 C_{26} 为主峰、从 C_{23} 至 C_{26} “阶梯型”分布。如果与其他现代沉积环境中正常四环萜烷的分布相比较，例如我们在研究南沙海洋现代沉积物时，只检出了 C_{24} 和 C_{25} 正常四环萜烷而且它们在 m/z 191 图上强度相近；青海湖现代沉积物只存在 C_{24} 正常四环萜烷^[2]。不难看出甘南和滇池样品中正常四环萜烷的分布具有其特殊性，这可能与沉积环境有关。

[1] 张伯生, 1987, 青海湖沉积物中生物标志化合物的地球化学特征初探, 中国科学院兰州地质所硕士研究生学位论文。

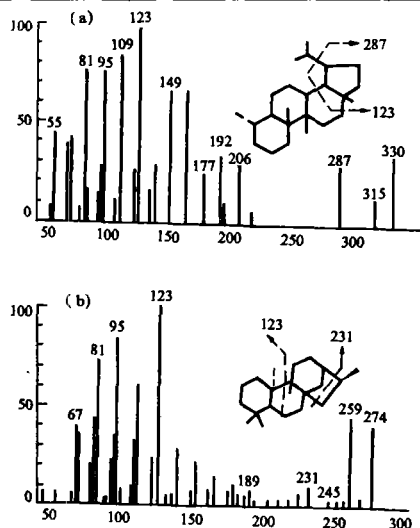


图4 脱-A-羽扇烷 (a) 和 16 α (H) -贝壳松烷
Fig.4 Mass spectra of de-A-lupane (a) and ent-16
(H) -kaurane (b)

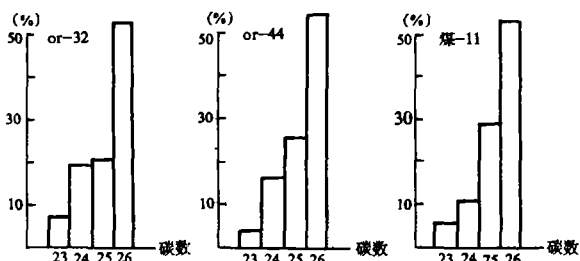


图5 滇池样品中四环萜烷分布直方图
Fig.5 Percentage distribution of tetracyclic
terpanes in dianchi samples

一般认为, 脱-A-羽扇烷来源于羽扇烷类的光化学降低解或生物降解 (Corbet 等, 1980, Schmitter, 1981) 16 α (H) -贝壳松烷是高等植物树脂中四环萜烯加氢还原产物, 因此, 这两种化合物是陆源高等植物输入的较好指标。甘南和滇池现代沼泽沉积物中含有丰富的脱-A-羽扇烷和 16 α (H) -贝壳松烷, 进一步反映了它们指示母源输入的意义。

四、结论

在甘南和滇池现代沼泽沉积物中, 含具类海松烷骨架的三环萜类化合物 12 个, 其中海松烷型化合物数量最多, 松香烷化合物只有脱氢松香烷和脱氢松香亭两种化合物。长链三环萜烷由 C₁₉-C₂₇ 系列化合物组成, 并且存在 C₂₁、C₂₃ 和 C₂₄ 三种化合物以 C₂₃ 为顶点的例“V”字型分布特点。正常四环萜烷碳数分布范围为 C₂₃-C₂₆, 呈以高碳数为主峰的“阶梯型”分布。更有意义的是存在脱-A-羽扇烷和贝壳松烷两种四环萜烷, 它们是陆源高等植物输入的较好指标。

在海松烷型化合物中, 海松烯占主要成分, 并且具有 Σ 海松烯/海松比值在埋深 2 米内规律减小的特征, 反映了海松烷型二萜类在早期成岩过程中主要是脱羧基形成烯烃, 进而形成烷烃的演化途径。而松香烷二萜类主要成岩反应则是芳构化作用。长链三环萜烷随埋深主峰前移和脱-A-羽扇烷的存在, 可能反映了微生物对有机质的改造作用。

样品分析是在我所有机地球化学研究室有关同志协助下完成; 滇池样品由成都地质学宋振亚老师提供, 在此一并致谢。

收稿日期 1989 年 1 月 20 日

参 考 文 献

- (1) 罗斌杰等, 1989, 现代沉积的生物标记化合物, 南沙群岛及其邻近海区综合调查研究报告 (一)

下卷, 科学出版社, 606-621 页

- (2) Corbet, B., Albrecht, P. and Orisson, G. 1980, J. Am. chem. Soc., Vol. 02, p.1171-1173
- (3) Noble R., Alexander R., Kagi R.I. and Knox J., 1985, Geochim cosmochim Acta, Vol.49 p.2141-2147
- (4) Philp, 1985, Fossil fuel biomarker (applications and spectra, p.108-122
- (5) Schmitter, J.M., Arpino, P.J. and Guiochon, G., 1981, Geohem. Cosmochem. Acta, Vol, 45 p.1951-1955.
- (6) Trandel, J-M., Restle, A., Connan, J. and Atbrecht, P.1982, J.C S.chem Comm., p.304-306

DISTRIBUTIONAL AND EVOLUTIONARY CHARACTERISTICS OF THE TRI-AND TETARCYCLIC DITERPENOID IN MODERN MARSH SEDIMENTS

Duan Yi Luo Binjie

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

Abstract

In this paper the authors studied characteristics of distribution and evolution of tri- and tetracyclic diterpenoid compounds and their significance of organic geochemistry in modern marsh sediments from southern Gansu and Dianchi lake, Yunnan by means of GC-MB

Tricyclic diterpenoids detected in modern marsh sediments are pimarane, dehydroabietane, dehydroabietin, nine kinds of pimaradiene and long chain tricyclic terpane (C_{19} - C_{27}). In this paper, mass spectra of Δ^8 , 9-Sandaracopimaradiene, 13-Isopimaradiene, Isopimara-7, 15-diene compounds are first reported in China.

Tricyclic diterpenoids with pimarane and abietane skeletons come from diterpenoid acid in higher plant resins, therefore they reflect organic matter types in modern marsh sediments. Distributional types of long chain tricyclic terpanes in modern marsh sediments are similar to those in modern lake and sea water sediments. They all have reverse "V" type that C_{23} compound is apex in C_{21} , C_{23} and C_{24} compounds, therefore distributional characteristics of long chain tricyclic terpanes almost have not significance of indicating sedimentary environments.

Tetracyclic terpanes in modern marsh sediments are composed mainly of normal tetracyclic terpanes (C_{23} - C_{26}), kaurane and de-A-lupane. Normal tetracyclic terpanes have distributional characteristics of step type with major peak of C_{26} compound. This type of di-

tribution may reflect sedimentary environment of higher plant input. Kaurane come from diterpene in higher plants; de-A-lupane may be the products formed from lupenoid precursors by photochemical degradation or biochemical degradation, therefore they all are biomarker compounds of indicating higher plant input.

In the early stage of diagenesis, evolution of tricyclic terpenoids is obvious. Diterpenoids of pimarane type are mainly composed of pimanthrenes and the ratio of pimanthrenes to pimarane decreases with increasing depth. These show that diagenetic products of pimarane-type diterpenoids mainly are pimanthrenes formed by decarboxylation. But the main type of diagenetic reaction of abietane-type diterpenoids is aromatization. That major peak of long chain tricyclic terpane remove forwards with increasing depth probably reflects that long chain tricyclic terpanes of low carbon number is the products formed from long chain tricyclic terpanes of high carbon number by biochemical degradation.