

# 五环三萜烷的物源和演化<sup>1</sup>

史继扬 向明菊 洪紫青

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

林树基 周启永

(贵州省地矿局区域地质调查大队)

**提要** 本文应用色谱、色—质谱分析研究了贵州草海盆地更新统泥炭、粘土和云南水井湾褐煤中生物标志物。鉴定出一系列藿烯、 $\beta\beta$ -藿烷、以及丰富的  $C_{31}-\alpha\beta-22R$  升藿烷。此外还鉴定出脱 A—羽扇烷、脱 A—羽扇烯、降海松烷、朽松木烷、山达脂海松烷、松香烷以及它们的异构体。提出  $C_{31}-\alpha\beta-22R$  藿烷主要来自高等植物， $>C_{32}$  藿烷类主要来自细菌等原核生物；朽松木烷可作高等植物树木输入的标志；在早期成岩作用阶段，藿类可能经历藿烯向  $\beta\beta$ -藿烷和藿烷向  $\alpha\beta$ -藿烷以及  $C_{31}-\alpha\beta$  藿烷向  $C_{29}$ 、 $C_{30}$  藿烷等的转化。

**关键词** 五环三萜类 泥炭 生物标志物 演化

**第一作者简介** 史继扬 男 53岁 研究员 有机地球化学

## 前 言

五环三萜烷普遍存在于生油岩、原油中，过去认为它们主要来自植物的类异戊二烯环状物，以后发现细菌、蓝藻中有带四个羟基官能团的藿烷结构化合物，从而提出藿烷类可来自原核生物 (Dorsselaer, 1974)。

Seifert (1980) 曾提出用升藿烷  $C-22S / C-22R$  来评价生油岩成熟度，把  $22S / 22R$  值达到 1 作为生油岩成熟到可生成工业价值原油的标准。笔者自在胜利油田发现低成熟原油后，又提出可用  $22S / 22 (R+S) = 0.43-0.49$  作为生油岩可生成低成熟原油的成熟度标准 (ShiJiyang et al., 1982; 1987)。

为了探索藿烷类与其前身物的关系及其应用，本文则试图通过对处于早期演化阶段的泥炭和褐煤进行分析，研究藿类在这些物质中的分布特征和演化。

## 一、样 品

样品主要采自贵州草海盆地 (样品编号为: CH3、CH6、CH8、CHK17—16、CHK15—14)。该盆地是晚上新世以来在威宁弧形背斜轴部发育起来的构造岩溶盆地，面积

<sup>1</sup> 国家自然科学基金资助、国家有机地球化学重点实验室资助

800km<sup>2</sup>。盆地在早上新世以后接受了以湖相和沼泽相为主, 冲积—洪积相、坡积相次之的沉积。沉积物来自四周山体, 没有远源河流, 沉积物主要由淤积状粘土和泥炭组成。样品 CH3、CH6、CH8 是在泥炭开采现场采集的泥炭, CHK17—16、CHK15—14 是钻孔岩心。CH3 所在泥炭层有树根、树干, 树干直径 5—30cm。此外在云南昭通水井湾褐煤开采现场采集了 CH9、CH10 两块褐煤样品, 在该采集层位亦有炭化的树干 (表 1)。

表 1 样品简介

Table 1 Discription for Samples

| 样品       | 埋深 (m)  | 岩性       | 时代   | 正烷烃 OEP 值 |
|----------|---------|----------|------|-----------|
| CH3      | 2.9     | 木本泥炭     | 上更新世 | 2.98      |
| CH6      | 4       | 苔草泥炭     | 上更新世 | 2.05      |
| CH8      | 0.8—1.2 | 芦苇泥炭     | 上更新世 | 2.07      |
| CH9      | 7       | 褐煤       | 上新世  | 1.87      |
| CH10     | 15      | 褐煤       | 上新世  | 2.74      |
| CHK17—16 | 26      | 深灰色钙质粘土  | 上更新世 | 1.64      |
| CHK15—14 | 45      | 浅灰色粉砂质粘土 | 上更新世 | 1.98      |

## 二、方 法

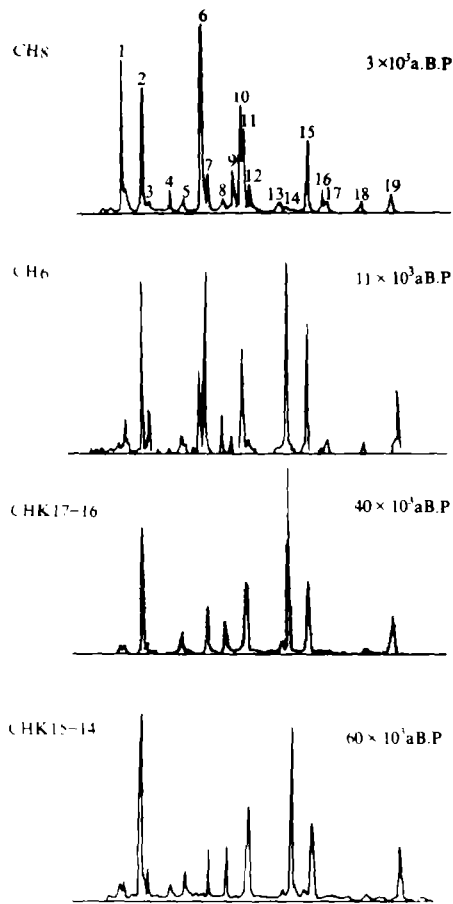
将样品风干后粉碎至 <100 目, 如前述方法抽提分离出烷烃组分 (史继扬等, 1990), 然后进行色谱、色—质谱分析。色谱使用 Varian—3 700 色谱仪, 25m × 0.26mm SE-54 熔融硅毛细管柱, 100—290℃ 程序升温, 升温速率 4℃ / min。最后保持 20min。色—质谱分析使用 Finigan—Mat 4515, 电子轰击离子源, 70eV、350μA。色谱条件与前面相同。

## 三、结 果

**藿烯** 在所研究的样品中均检测出了藿烯, 其中尤以 CH8 泥炭含的藿烯种类最多, 包括 C<sub>27</sub>、C<sub>29</sub>、C<sub>30</sub>、C<sub>31</sub> 藿烯 (图 1)。从百分含量来看, 三个泥炭样品中, CH8 含量最多, 其次是 CH6、CH3。CHK17—16、CHK15—14 是所分析样品中藿烯相对含量最少的 (表 2)。

**ββ—藿烷** 在样品中检测出 C<sub>27—17β</sub>—藿烷; C<sub>29</sub>、C<sub>30</sub>、C<sub>31—17β</sub>, 21β 藿烷。从相对百分含量来看, 这类藿烷占的比例在 33.1—60.4%, 是藿烷类中最丰富的一类。各样品相互比较, CHK17—16, CHK15—14 的 ββ—藿烷相对含量最高, 占 54.6—60.4%。

**C<sub>31</sub>—αβ—22R 升藿烷** 这类藿烷在样品中占的比例也较高。除 CH8 外, 其余样品含这类藿烷的相对百分比为 22.2—55.1%。从图 1 看出这些样品中所含的 C<sub>31</sub>—αβ—22R 升藿烷都是主峰, 而且都没有 C<sub>32</sub> 以上的升藿烷。



1.  $C_{20}$ - $\alpha$ -17 (21)-烯 2.  $C_{20}$ - $\beta$ -萘烷 3. 未知 4. 未知  
 5.  $C_{20}$ - $\alpha$ -萘烷 6.  $C_{30}$ -17 (21)-烯 7.  $C_{20}$ - $\beta$ -萘烷  
 &  $C_{30}$ - $\alpha$ -萘烷 9. 未知 10.  $C_{30}$ -萘-13 (18)-烯 11.  $C_{20}$ - $\beta$ -萘烷  
 12.  $C_{30}$ -萘-22 (29)-烯 13.  $C_{31}$ - $\alpha$ -22S-萘(2)  
 14.  $C_{31}$ - $\alpha$ -22R-萘烷 15.  $C_{30}$ - $\beta$ -萘烷 16. 未知 17.  $C_{30}$ -萘  
 烯 18.  $C_{31}$ -萘-13 (18)-烯 19.  $C_{31}$ - $\beta$ -萘烷

图1 CH8、CH6、CHK17-16、CHK15-14的烷烃  $m/z$  191 质量色谱

Fig. 1  $m/z$  191 mass chromatogram for aliphatic fractions of CH8, CH6, CHK17-16 and CHK15-14

表2 五环三萜类百分组成

Table 2 Composition of hpanes and hopenes in the samples

| 样品       | 萘烯   | $\beta$ -萘烷 | $\alpha$ -萘烷<br>$C < C_{31}$ | $C_{31}$ 升萘烷<br>(22R) | $C_{31}$ 升萘烷<br>(22S) | 年龄<br>a.B.P. |
|----------|------|-------------|------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------|
| CH8      | 61.5 | 33.1        | 3.5                          | 0.5                   | 1.1                   | 2900         |
| CH6      | 11.7 | 58.8        | 5.6                          | 23.4                  | 0.3                   | 11000        |
| CH3      | 3.6  | 38.9        | 1.4                          | 55.1                  | 0.7                   | 19400        |
| CH9      | 20.5 | 42.7        | 5.3                          | 30.4                  | 0.8                   |              |
| CH10     | 3.9  | 50.9        | 3.9                          | 39.2                  | 1.9                   |              |
| CHK17-16 | 1    | 54.6        | 8.8                          | 32.8                  | 1.7                   | 40000        |
| CHK15-14 | 3.5  | 56.8        | 12.4                         | 25.6                  | 1.5                   | 60000        |

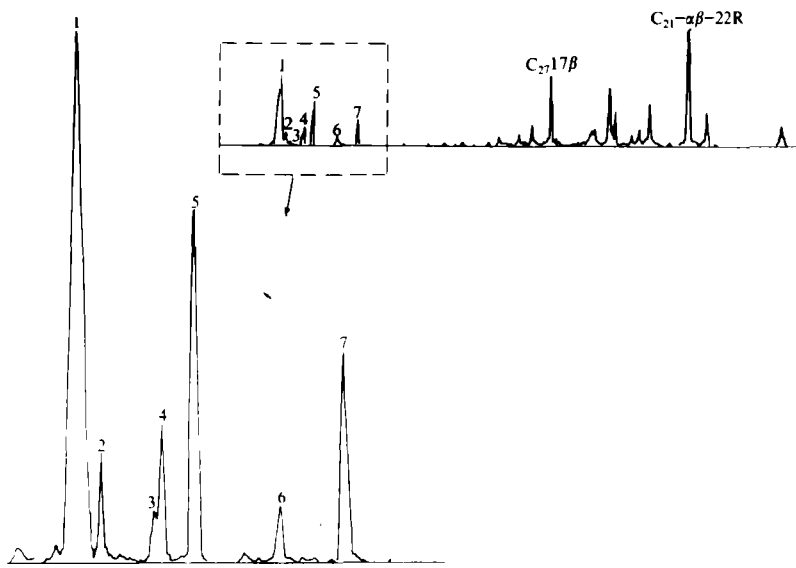
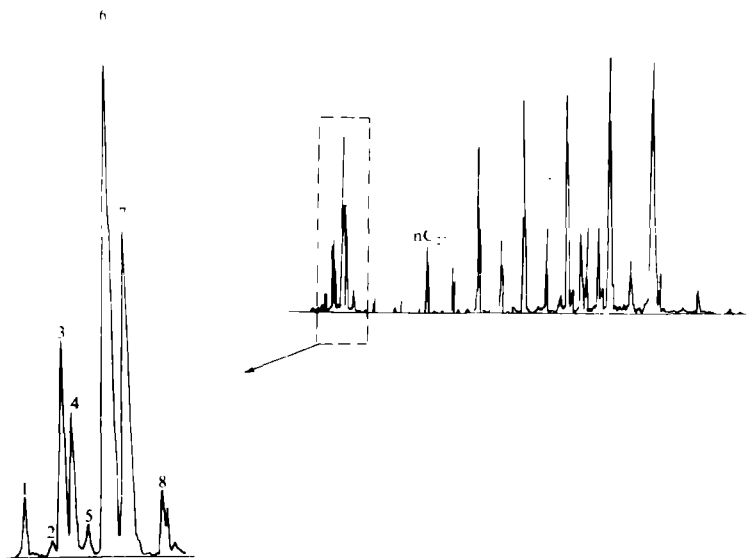


图 1 羽扇-12 (13) 烯 2.脱 A-羽扇烯 3.脱 A-羽扇烯 4.脱 A-羽扇烯 5.脱 A-羽扇烯 6.脱 A-羽扇烯 7.脱 A-羽扇烯

图 2 CH9 的烷烃 m/Z191 质量色谱

Fig.2 m / Z191 mass chromatogram for aliphatic fraction of CH9



1.降海松烷 2.朽松木烷 3.降海松烷 4.未知 5.山达脂海松烷 6.朽松木烷 7.山达脂海松烷 8.山达脂海松烷

图 3 CH10 重建离子流色谱

Fig.3 RIC chromatogram for aliphatic fraction of CH10

**C<sub>29</sub>、C<sub>30</sub>— $\alpha\beta$  藿烷** 这类化合物通常在生油岩和原油的  $m/z$  191 质量色谱中显示为主要的化合物,可是在本研究的样品中,它们在  $m/z$  191 质量色谱中是非常次要的组分(图 1),仅占三萜类化合物的 1.4—10.8% (表 2)。

**脱 A 羽扇烷** 这种化合物在 CH3、CH8、CH9 中均检测出了有两个异构体 (图 2)。

**脱 A 羽扇烯** 这种化合物在 CH8、CH9 中都检测出来,并且在 CH9 发现有五个异构体(图 2)

**朽松木烷** 这在 CH3、CH9、CH10 中均被检测出来,在 CH10 中发现有两个异构体 (图 3)。

**其它化合物** 此外在 CH9 中发现有异玷巴烯,在 CH10 中发现有降海松烷、山达海松烷、松香烷等。在 CH8 中发现有 C<sub>27</sub>、C<sub>28</sub>、C<sub>29</sub> 甾烯。

## 四、讨 论

Schmitter 等 (1981) 在尼日利亚原油中鉴定出脱 A—羽扇烷,认为是由相同结构的四环酸还原的产物。脱 A—羽扇烷的质谱具有下列主要碎片离子  $m/z$ : 109、123、136、149、163、177、191、206、287、313、和 330 ( $M^+$ ),笔者在芦苇泥炭 (CH8) 和褐煤 (CH9) 中发现了具有分子离子为 328 的新化合物,这种化合物在 CH8 中有两个异构体,在 CH9 中有五个异构体 (图 2)。其中 3 号峰的质谱 (图 4) 表明有下列主要碎片离子

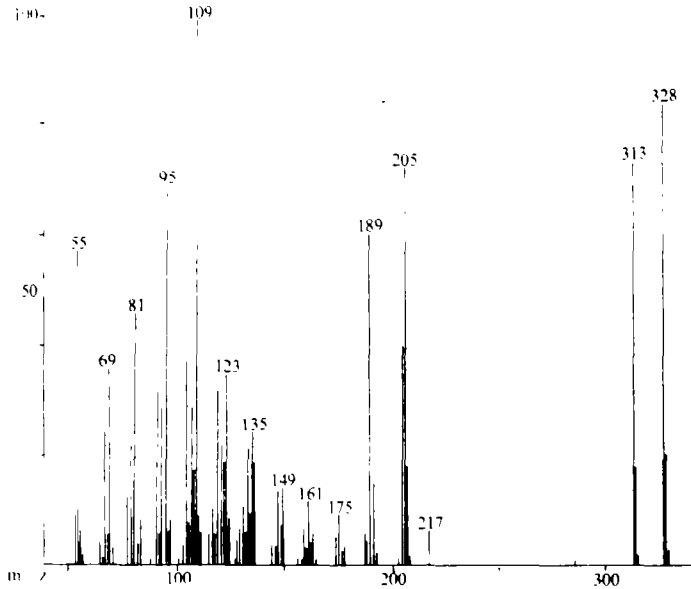


图 4 CH9 中的脱 A—羽扇—12 (13) —烯质谱 (参见图 2 中 1 号峰)

Fig.4 mass spectrum of de-A-lupt-12 (13) -ene for CH9 (for the peak 1 on Fig.2.)

$m/z$ : 109、123、135、149、161、175、189、205、217、285、313 和 328 ( $M^+$ )。将此质谱与脱 A—羽扇烷质谱比较,除  $m/z$ : 109、123、149 两者都有外,后者的分子离子和其余

碎片离子都比脱 A-羽扇烷少两个或一个质量数。据分子断裂分析 (图 5), 推测此化合物为脱 A-羽扇-烯。烯键在 C-12 (13) 位上, 因为只有这样, 它才可能保持有  $m/z$  109、123 碎片离子与脱 A-羽扇烷的  $m/z$  109、123 碎片离子相同, 其余碎片离子均较脱 A-羽扇烷少了两个或一个质量数, 所以此新生物标志物应是脱 A-羽扇-12 (13)-烯。

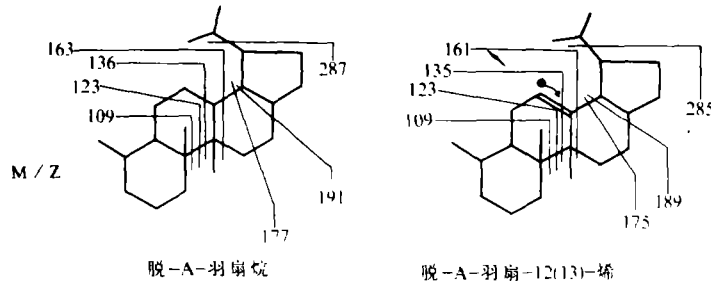


图 5 脱 A-羽扇烷、脱 A-羽扇-12 (13)-烯的分子断裂剖析图

Fig.5 Fragmenting sketch for molecules of de-A-lupane and de-A-lupt-12 (13)-ene.

过去认为五环三萜烷来自植物, 因为植物中常含有长链异戊二烯烷烃如角鲨烯等结构的化合物, 它们环化形成的化合物具有五环三萜烷结构。以后 Dorsselaer (1974) 发现细菌、蓝藻含有  $C_{35}$  的带四个羟基的藿四醇, 提出沉积物中藿烷来自这类前身物, 并称之为细菌藿烷。Ourisson (1984) 据石油中含有藿烷的事实, 提出石油来自细菌。本研究中发现所有样品都含有大量  $C_{31}$  以下的藿烯、 $\beta\beta$ -藿烷和丰富的  $C_{31}-\alpha\beta$ -22R 升藿烷, 没有  $>C_{32}$  的五环三萜类。这些样品除 CHK17-16、CHK15-14 两个泥岩取自草海盆地钻井岩心外, 都是泥炭和褐煤, 原始有机母质均以植物为主。它们的五环三萜类没有  $C_{32}-C_{35}$ , 说明过去在生油岩、原油中析出的  $C_{32}-C_{35}$  藿烷类并非来自陆源高等植物, 它们可能来自如 Dorsselaer 和 Ourisson 所说的细菌和藻类, 同时也说明形成泥炭、褐煤的植物如芦苇、蕨类、松柏树木等也可提供沉积有机质中大量五环三萜类生物标志物, 不过它们主要的特征是  $<C_{31}$ 。在生油岩和原油中普遍存在  $C_{27}$ 、 $C_{29}-C_{35}$  藿烷类。根据本研究结果, 可以认为它们的一部分 ( $<C_{31}$ ) 可能来自陆源植物, 另一部分 ( $>C_{31}$ ) 来自细菌和低等水生生物。尤其是我国江汉盆地、泌阳盆地和东濮盆地部分生油岩中藿烷有  $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31}$  的现象, 这很可能反映这些生油岩生油母质具有较多细菌和低等水生生物的输出。相反, 成煤物质, 尤其是高等植物产生的藿烷, 应该具有  $C_{31} > C_{32}-C_{35}$  的特征, 这不仅为本研究的木本泥炭和褐煤中有大量的  $C_{31}-\alpha\beta$ -22R 升藿烷所证实 (图 1), 而且也被最近 Hector J.Villar (1988) 在阿根廷 Rio Turbio 煤矿的第三系煤和碳质页岩中分析出的藿烷类结果所证实, 在这些煤和碳质页岩中,  $C_{31}$  藿烷占藿烷类中绝对优势, 除有微量  $C_{32}$  二升藿烷外, 没有发现  $>C_{32}$  的其它升藿烷。

CH8 是芦苇泥炭, 样品中可以明显看到遍布芦苇残叶。CH3 是木本泥炭, 在其采集层位可见若干还未炭化的树根、树干。树干直径 5—30cm, 平均 10cm。CH9、CH0 褐煤中亦有大树干, 炭化程度数 CH3 高。分析结果它们均含有脱 A-羽扇烷, CH8、CH9 均有脱

A-羽扇烯。说明无论芦苇、树木均可提供脱 A-羽扇烷、脱 A-羽扇烯等生物标志物, 这些生物标志物可以反映陆源植物输入, 但不能进一步细分植物种类。可是它们的其它生物标志物还是有差异的, 如 CH3、CH9、CH0 褐煤木本泥炭有丰富的  $C_{31}-\alpha\beta-22R$  升藿烷, 并且检测出有朽松木烷 (图 1、3), 但 CH8 芦苇泥炭就没有朽松木烷和明显的  $C_{31}-\alpha\beta-22R$  升藿烷, 由此可以认为高等植物的树木 (草海泥炭中树木主要为松、柏) 是朽松木烷和  $C_{31}-\alpha\beta$  升藿烷的主要贡献者。

对几个样品进行年龄测定的结果是: CH8 为  $3 \times 10^3 a.B.P.$ 、CH6 为  $11 \times 10^3 a.B.P.$ 、CHK17-16 为  $40 \times 10^3 a.B.P.$  和 CHK15-14 为  $60 \times 10^3 a.B.P.$  (林树基等, 1987)。图 1 是这四个样品的烷烃  $m/2191$  质量色谱。可以看出最年轻的 CH8 含有大量藿烯 ( $C_{27}$ -藿-17(21)-烯、 $C_{30}$ -藿-17(21)-烯、 $C_{30}$ -藿-13(18)-烯、 $C_{30}$ -藿-22(29)-烯、 $C_{31}$ -藿-13(18)-烯等), 它们占五环三萜类的 61.5%。随着年龄增加, CH6 却含有大量的  $\beta\beta$ -藿烷, (主要是  $C_{27}$ -17 $\beta$  藿烷、 $C_{29}$ - $\beta\beta$  藿烷、 $C_{30}$ - $\beta\beta$  藿烷和  $C_{31}$ - $\beta\beta$  藿烷), 占五环三萜类的 58.8%。藿烯相对减少了。到了年龄更老的 CHK17-16、CHK17-15, 藿烯占的比例更小,  $\beta\beta$ -藿烷含量仍很高。比较明显的另一变化是  $C_{29}$ 、 $C_{30}-\alpha\beta$  藿烷相对增加, 占五环三萜类的 8.8、12.4%, 而较年轻的 CH8、CH6 样品,  $C_{29}$ 、 $C_{30}-\alpha\beta$  藿烷分别占五环三萜类的 3.5 和 5.6%。笔者曾在研究生物标志物的热稳定性时, 指出藿类的热稳定性是按藿烯 <  $\beta\beta$ -藿烷 <  $\alpha\beta$  藿烷顺序增高的, 本研究不仅证实了这一点, 还从藿烯随埋藏年龄增加而减少,  $\beta\beta$ 、 $\alpha\beta$  藿烷随埋藏年龄增加而增加的事实说明藿类在地质体内的演化存在着藿烯在还原条件下转化为  $\beta\beta$ -藿烷, 然后  $\beta\beta$ -藿烷又向  $\alpha\beta$ -藿烷的演化。而且根据生油岩和原油中  $C_{30}-\alpha\beta$  藿烷占优势和泥炭褐煤在低演化阶段有  $C_{31}-\alpha\beta$  藿烷占优势的情况, 笔者认为随着沉积有机质演化程度增高,  $C_{31}-\alpha\beta$  藿烷还可能发生裂解减少碳数, 演化成  $C_{30}-\alpha\beta$  藿烷或较年轻的藿烷。

## 结 论

五环三萜烷普遍存在于生油岩和原油中, 它们既可来自高等植物, 也可来自细菌、低等原核生物。来自高等植物的藿烷主要是  $C_{31}$ ; 来自细菌、原核生物的藿烷则主要是  $C_{29}$ 、 $C_{30}-\alpha\beta$  藿烷。朽松木烷主要来自高等植物, 尤其是松柏等树木, 是比较明显指示特殊物源的生物标志物。藿类的自然演化可能包括藿烯还原形成  $\beta\beta$ -藿烷,  $\alpha\beta$  藿烷, 以后  $\beta\beta$ -藿烷转化为  $\alpha\beta$ -藿烷, 以及  $C_{31}-\alpha\beta$ -藿烷发生裂解生成  $<C_{31}$  的其它藿烷如  $C_{30}$ 、 $C_{29}-\alpha\beta$ -藿烷。此外, 本研究在芦苇泥炭和褐煤中发现了五个新的脱 A-羽扇烯, 其中一个暂时鉴定为脱 A-羽扇-12(13)-烯。

## 参 考 文 献

- (1) 新疆柴窝堡盆地第四纪气候环境变迁和水文地质条件, 1990, 史继扬, 同明菊, 柴窝堡盆地有机地球化学特征, 施雅风, 文忠, 曲耀光等编著: 海洋出版社, 128-143 页
- (2) 林树基, 郑洪汉等著 1987 草海演化, 贵州出版社, 66-73 页
- (3) Dorsselaer Van, A., Ersminger, A., Spycykerelle C., Dastillung, M., Sieskind, O., Arping, P., Albrecht, P., Ourisson, G., Brooks, P.W., Gaskell, S.J., Kimble, B.J., Philp R.P., Maxwell, J.R and Eglinton, G.

- (1974) Degraded and extended hopane derivatives ( $C_{27}$  to  $C_{35}$ ) as ubiquitous geochemical markers. *Tetrahedron Letters*, 1349–1352
- (4) Hector J. Villar, Wilhelm Piittmann and Monikawolt 1988, *Org. Geochem.*, vol.13, p.1011–1021
- (5) Ourisson G., Albrecht P. and Rohmer M. 1984, The microbial origin of fossil fuels. *Scientific American* vol.251, No.2 p.34–41
- (6) Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. 1980 In: *Advances in Oceanic Geochemistry*, 1979, (Editors: Douglas, A.G. and Maxwell, J.R.) Pergamon Press Oxford p.229–237
- (7) Shi Jiyang, Mackenzie, A.R., Alexander, R., Eglintoo, G., Gowar, A.P., Wolff, G.A. and Maxwell, J.R. 1982, *Chem. Geol.* vol.35, p.1–31
- (8) Shi Jiyang, Wan Benshan, Zhang Lijie, Fan Shanfa, Xu Fenfang, Hong Zhiqing and Lu Guoying 1987, In: *Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region* (Edited by Kumar, B.K., Dwivedi, P., Banerjee, V. and Gupta, V.) Balkeman, Rotterdam p.203–205
- (9) Schmitter J.M., Arpino P.J. and Guiochon G. 1981, *Geochim. Cosmochim. Acta* vol.45, p. 1951–1955

## Source and Evolution of De-A-Lupenes and Some Pentacyclic Triterpanoids

Shi Jiyang    Xiang Mingju    Hong Ziqing

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

Lin Shuji    Zhou Qiyong

(Regional Geological Survey Brigade, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources)

### Abstract

Biomarkers of Pleistocene peats, clays from Caohai basin of Guizhou Province and Pliocene lignites from Shuijingwan of Yunnan Province were analysed by GC and GC-MS. As a result, a series of hopenes,  $\beta\beta$ -hopanes and large amount of  $C_{31}$ - $\alpha\beta$ -22R homohopane were found. In addition, De-A-Lupenes, De-A-Lupenes, fichtelites, norpimaranes, sandacopimaranes, abitanes and its isomers were also confirmed in the samples. It is proposed that  $C_{31}$ - $\alpha\beta$ -22R homohopane may mainly originate from high plants, while  $C_{32}$  hopanes and their higher homologs from bacteria and other prokaryotic organisms. As fichtelite is much related to coal and woody peats, it may be employed as an indicator of higher plant input. During early diagenesis stage, the evolution pathway of hopanoids may be as follows: hopenes transformed to  $\alpha\beta$ -hopanes, then  $\beta\beta$ -hopanes to  $\alpha\beta$ -hopanes and  $C_{31}$ - $\alpha\beta$ -22R hopane to  $C_{29}$ ,  $C_{30}$ - $\alpha\beta$ -hopanes etc.