

现代沼泽沉积物中五环三萜类的组成特征

段毅 罗斌杰 惠荣耀

(中国科学院兰州地质研究所)

摘要 本文所研究样品采自甘南寒冷潮湿区沼泽。对其烷烃馏分进行GC-MS分析后,检测出五个新的脱A-羽扇烯和二烯,通过质谱分析,初步确定了它们的烯键位置,并探讨了脱A-羽扇烯形成的可能途径。检测出的萹类化合物包括C₂₇、C₃₀和C₃₁萹烯以及C₂₇、C₂₉—C₃₂萹烷。

根据萹类化合物的分布,提出了C₂₉萹烷可能主要来自陆源物,高碳数的萹类化合物可能主要来自细菌和水生生物。萹烷构型组成以β型为主;萹烯占较高的比例,这些都反映了早期成岩阶段的特征。有意义的是样品中均含D环芳构化8,14-断萹烷。

关键词 现代沼泽 五环三萹类 脱A-羽扇烯 沉积环境 早期成岩阶段

第一作者简介 段毅 男 36岁 助理研究员 有机地球化学

引言

五环三萹烷是比较重要的一类生物标志化合物。它普遍存在于生油岩和原油中。通过研究生油岩和原油中这类化合物的组成特征、萹烷的异构化程度,可以解决生油岩和石油的形成环境、母质来源、成熟度,以及石油运移和油源对比等一系列问题。

现代特殊沉积环境中五环三萹类的研究,日益受到人们重视(宋振亚等,1986;Angels Barbe et. al,1990;罗斌杰等,1989;范璞等,1991;史继扬等,1991)。这种研究旨在揭示现代不同沉积环境中五环三萹类的组成特征及其在早期成岩阶段的演化,从而为五环三萹烷在生油岩和原油研究中的应用提供重要的信息。本文分析了四个甘南现代沼泽沉积柱样(样品号为Q-1、Q-2、Q-3和Q-4),研究了五环三萹类的组成特征及其与这种特定沉积环境的关系。地质背景、样品性质和实验方法与笔者已发表的文章相同(段毅等,1990)。

1 结果

1.1 脱A-羽扇烯

笔者在前文中(1990)已报道了脱A-羽扇烯,这次又在所研究的四个样品中,均检出了分子量为328的3个脱A-羽扇烯和分子量为326的2个脱A-羽扇二烯新化合物(图1)。

1.2 萹烯

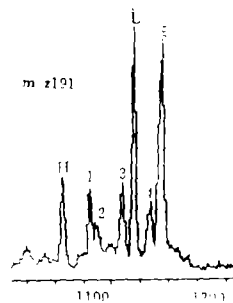


图1 脱A-羽扇烯质量色谱图

Fig. 1 Mass chromatogram of de-A-lupenes

这类化合物共检出了 4 个(图 2),其中 C_{27} 藿烯 1 个, C_{30} 藿烯 2 个, C_{31} 藿烯 1 个,其谱图与前人报道的相同(P. R. Philp, 1987),未检出 C_{29} 和 $>C_{31}$ 的藿烯。

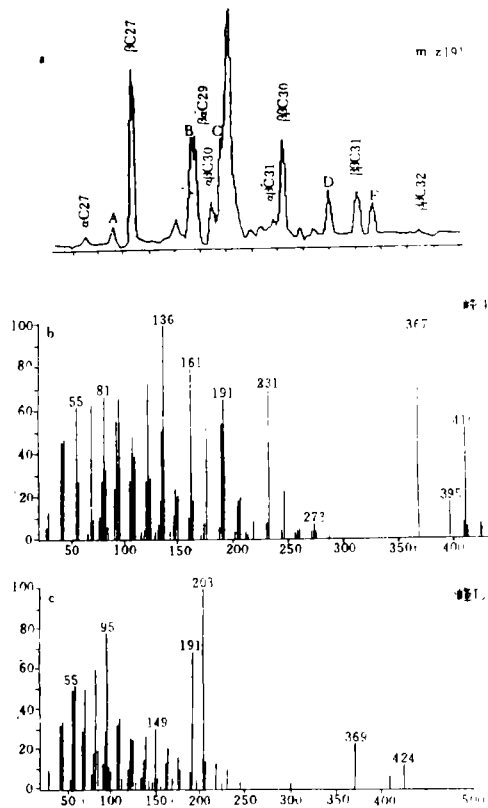


图 2 藿烷质量色谱图(a)和藿烯质谱图(b,c)

Fig. 2 Mass chromatogram(a) of hopanes and mass spectra(b,c) of hopenes

1.3 藿烷

共检出 9 个藿烷,碳数为 C_{27} 、 C_{29} — C_{32} ,包括 $\alpha\beta$ 、 β_a 和 $\beta\beta$ 构型,未检出 $>C_{32}$ 的藿烷。

1.4 D 环芳构化 8,14-断藿烷

4 个样品中均检出了 C_{29} 和 C_{30} D 环芳构化 8,14-断藿烷(图 3)。它们的质谱基峰都为 m/z 365,具有 m/z 159、187 特征碎片离子,与前人报道的谱图相同(Hussler, 1984)。

2 讨论

2.1 脱 A-羽扇烯的质谱分析

在所研究样品中均检出了五个新化合物(图 1),出峰位置与史继扬(1991)报道的脱 A-羽扇烯出峰位置相同。峰 1、2 和 5 化合物分子量为 328($C_{24}H_{40}$),峰 3 和 4 化合物分子量为 326($C_{24}H_{38}$)。它们位于 C_{23} 长键三环萜烷之后和脱 A-羽扇烷两侧;在质谱图上主要碎片离子与脱 A-羽扇烷相似,只是相差 2 个或 4 个质量数(图 4)。因此,推测这些化合物是脱 A-羽扇烯和脱 A-羽扇二烯。

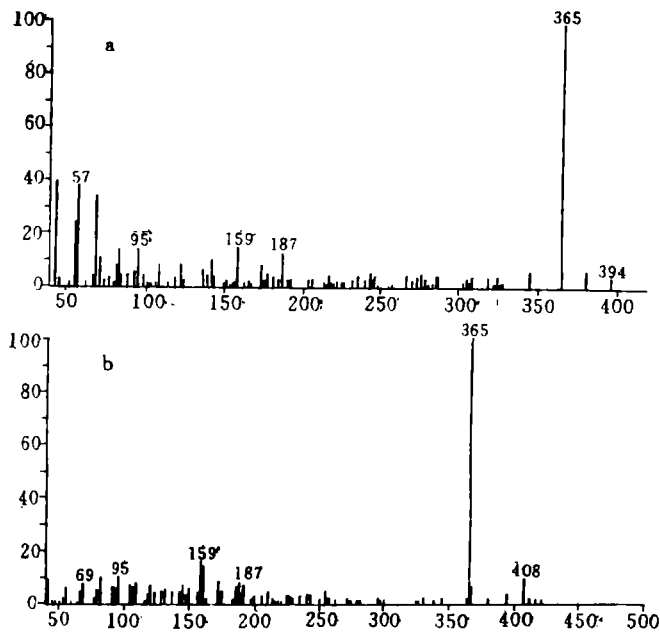


图3 D环芳构化8,14-断萜烷质谱图 (a—C₂₃, b—C₃₀)

Fig. 3 Mass spectra (a—C₂₃, b—C₃₀) of the ring D monaromatic 8,14-secohopanoids

峰1、2和5质谱图都具有 m/z 285特征碎片离子(是C₂₁位上异丙基断裂形成的碎片)及较强的相同 M^- 和 $M^- - 15$ 碎片离子。峰1质谱图基峰为 m/z 109,是C-9(10)、C-8(11)键断裂的碎片;存在很强的 m/z 123、189、205、218碎片离子,表明烯键在D环上,并在C-18(19)位上较合理。因此,应为脱A-羽扇-18(19)烯(图4a)。峰2谱图主要碎片离子与峰1相似,只是碎片离子 m/z 109 \approx 191,191 $>$ 189,191 $>$ 205,考虑到它们的出峰位置,可能为一对异构体(图4b)。峰与质谱图的特征是,基峰为 m/z 95,与前两个化合物相比较,碎片离子 m/z 123很强, m/z 109 \approx m/z 123同时具有较强的 m/z 176、217和204碎片离子。由分子断裂解析可知,为脱A-羽扇-12(13)-烯(图4e)。

峰3和4质谱图都存在特征碎片离子 m/z 283及较强的相同 M^- 、 $M^- - 15$ 碎片离子,与前三个化合物相比差2个质量数,它们应为脱A-羽扇二烯。峰4质谱图以 m/z 108为基峰,说明A环上存在烯键,并在C-5(10)位较为合理,主要碎片离子有 m/z 119、133、147、173、和203,说明另一烯键在C-11(12)位上。因此,该化合物应为脱A-羽扇-5(10)、11(12)-二烯(图4d)。峰3化合物基峰为 m/z 55,具有很强的 m/z 108、136、189、204和218碎片离子,根据分子断裂分析,是脱A-羽-5(10)、18(19)-二烯(图4d)。

2.2 脱A-羽扇烯形成的可能途径及意义

脱A-羽扇烷和脱A-羽扇酸的形成机理已被前人讨论过,认为它们是羽扇-3-酮和羽扇酸酮-3A环3,4断裂的产物(Corbet等,1980;Schmitter等,1981)。脱A-羽扇烯和二烯的发现,表明它们是脱A-羽扇烷形成的中间产物。在早期成岩阶段微生物参与下,羽扇-3-酮

和羽扇酸酮-3 发生 A 环 3,4 断裂时,在 C-5(10)位上形成烯键。脱 A-羽扇酸脱羧后,在 C-18(19)位上形成烯键。由于环上甲基的质子化和去质子化作用、以及环上氢的转移,有可能使烯键发生转移(Akporiaye 等,1981)。这些可能是上述几种脱 A-羽扇烯和二烯化合物形成的途径。在成岩过程中,脱 A-羽扇烯还要加氢还原成脱 A-羽扇烷。因此,脱 A-羽扇烯的检出,为羽扇类化合物成岩演变和脱 A-羽扇烷形成机制提供了重要的证据。所分析样品中有机质主要来自陆源植物,其中存在丰富的脱 A-羽扇烯和二烯,进一步表明这类化合物与陆源植物输入有关,是指示陆源有机质输入的生物标志化合物。

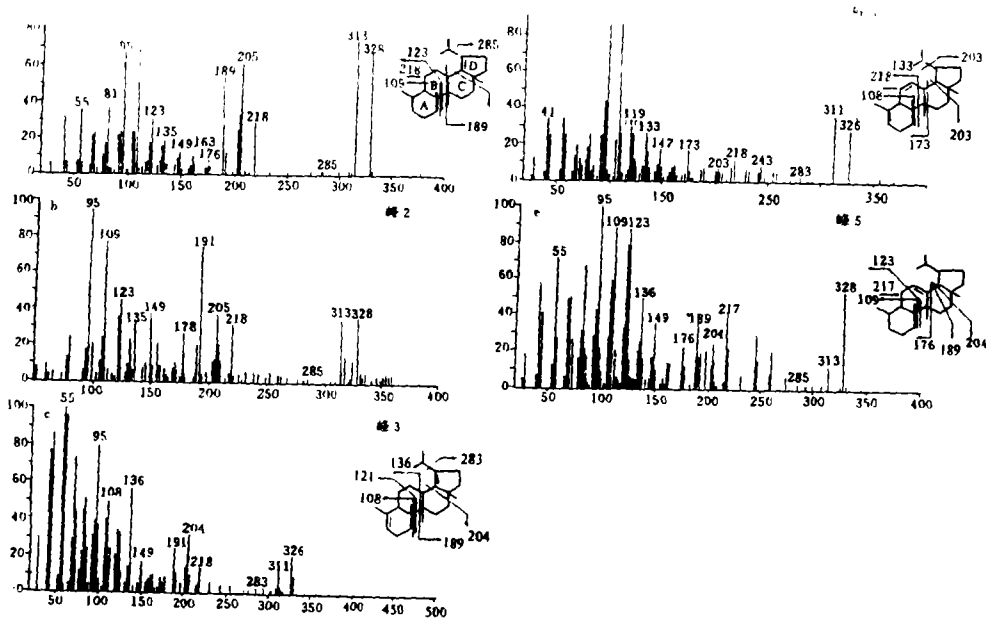


图 4 脱 A-羽扇烯和脱 A-羽扇二烯质谱图(峰号与图 1 相同)

Fig. 4 Mass spectra of de-A-lupdiene de-A-Lupdiene (peak No. as the same as Fig. 1)

2.3 甾类化合物的组成意义

甾烯在甾类化合物中占有较高的比例。四个样品中相对含量介于 25.3~36.6%,平均为 29.7%。甾烷以 $\beta\beta$ 构型为主。不同构型在甾烷中占的比例是: $\beta\beta$ 构型为 66.8~72.8%, $\beta\alpha$ 构型为 15~18.3%, $\alpha\beta$ 构型为 12.1~14.9%。这些反映了有机质处于早期成岩阶段的特点。

不同碳数甾类化合物的分布特点,反映了物源性质和成岩条件(尚慧芸等,1984;傅家澳等,1987;史继扬等,1991)。如表 1 所示,甾烯是以 C_{30} 为主, C_{27} 和 C_{31} 甾烯相对含量很低,缺少 C_{20} 和 C_{32} 以上的甾烯。甾烷分布特征以 C_{29} 为主,其次是 C_{27} , C_{30} , C_{31} 和 C_{32} 相对含量很低,缺少 C_{22} 以上的升甾烷。考虑到甾烯的影响,用甾烷加甾烯反映其分布特征更富有代表性。从甾烷加甾烯的相对百分含量看,在 Q-1 泥质物中,是 C_{30} 相对含量最高, C_{29} 也占很高的比例;其它三个泥炭是 C_{29} 相对含量最高。

甘南沼泽沉积有机质主要为陆源植物,其中甾烷的这种分布,无疑反映了陆源植物输入的特征。我们曾对南沙海域现代沉积物研究发现,甾类化合物是以 C_{30} 占绝对优势(10 个样品平均为 43.2%)并存在较高丰度的 C_{31} - C_{34} 甾类(平均为 28.9%)。因此,笔者认为甘南沼泽 C_{29}

藿烷占很高的比例,说明 C_{29} 藿烷可能主要来自陆源植物,而高碳数藿类含量很低,可能反映了它们主要来源于细菌和水生生物。

表1 藿类化合物的相对含量

Table 1 Composition of hopanes andhopenes in the samples

样号	藿烯 藿烷	藿烯相对含量 (%)			藿烷相对含量 (%)					藿烷+藿烯相对含量 (%)				
		C_{27}	C_{30}	C_{31}	C_{27}	C_{29}	C_{30}	C_{31}	C_{32}	C_{27}	C_{29}	C_{30}	C_{31}	C_{32}
Q-1	36.6	8.3	85.6	6.1	32.8	47.5	12.7	6.1	0.9	23.8	30.2	39.4	6.1	0.5
Q-2	28.4	15.0	74.2	10.8	31.4	47.5	15.8	4.6	0.7	26.7	34.8	31.6	6.4	0.5
Q-3	28.4	7.0	81.3	11.7	28.6	46.2	16.2	8.1	0.9	22.4	34.1	33.8	9.1	0.6
Q-4	25.3	8.2	74.3	17.5	25.4	48.8	17.8	7.3	0.7	21.1	36.5	32.0	9.9	0.5

2.4 D环芳构化 8,14-断藿烷的检出

Hussler(1984)首次在碳酞盐样品中检出了D环芳构化 8,14-断藿烷,但是我国许多含煤沉积和陆相原油中都检出了这类化合物(卢松年等,1986;傅家漠等,1986)。笔者首次从现代沼泽沉积物中检出了D环芳构化 8,14-断藿烷。甘南沼泽沉积环境特点是,介质属于酸性 $pH=5$ 、弱氧化-弱还原;微生物活跃。芳香断藿烷的存在可能与这种沉积环境有关。

结论

在甘南现代沼泽沉积物中,检出了五个新的脱A-羽扇烯和二烯化合物,根据其质谱和分子断裂分析,初步鉴定为:脱A-羽扇-18(19)-烯(两个异构体)、脱A-羽扇-12(13)-烯、脱A-羽扇-5(10),18(19)-二烯和脱A-羽扇-5(10),11(12)-二烯。羽扇-3-酮和羽扇酸酮-3可能是脱A-羽扇烯的前身物。在早期成岩阶段的微生物参与下,这两种化合物发生A环3,4断裂以及脱羧基,都可以形成脱A-羽扇烯和二烯。因此,脱A-羽扇烯是早期成岩阶段的产物,也是指示陆源植物输入的特征生物标志化合物。

藿类化合物由 C_{27} 、 C_{30} 、 C_{31} 藿烯和 C_{27} 、 C_{29} 、 C_{32} 藿烷组成,其中 C_{29} 藿烷占有较高比例,说明它主要来源于陆源植物;高碳数($>C_{30}$)藿类化合物含量甚低,表明它们可能主要来自细菌和水生生物。藿烷构型包括 $\beta\beta$ 、 $\beta\alpha$ 和 $\alpha\beta$ 构型,且以 $\beta\beta$ 构型为主;藿烯相对含量较高,这些特征反映了有机质处于早期成岩阶段的特点。有意义的是在甘南沼泽沉积物中检出了 C_{29} 和 C_{30} D环芳构化 8,14-断藿烷。它们的存在,可能与酸性介质 $pH=5$ 、弱氧化-弱还原的微生物活动有关。

样品分析得到我室孟任祥工程师和丁万仁同志的帮助,在此表示感谢。

收稿日期:1992年7月28日

参 考 文 献

史继扬等,1991.沉积学报增刊,26-33页。

卢松年等,1986.中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究室研究年报,贵州人民出版社,21-31页。

宋振亚等,1986.石油实验地质,8卷,3期,271-281页。

- 罗斌杰等,1989,南沙群岛及其邻近海区综合研究报告(一)下卷,科学出版社,606—621页。
 尚慧芸等,1984,石油和天然气地质,5卷,1期,20—28页。
 段毅、罗斌杰,1990,沉积学报,8卷,2期,113—119页。
 傅家谟等,1987,地球化学,1期,1—9页。
 Angts Barbe A. et al.,1990,Org. Geochem., V. 16, N. 4-6.
 Corbet, B., Albrecht, p. et al,1980, J. Am. chem. Soc., Vol. 102, P. 1171-1173.
 Fan Pu et al.,1991, Journal of Southeast Asian Earth Science, Vol. 5, N. 1-4, p. 113—128.
 Philp, 1985, Fossil fuel biomarker (application and spatra, Elsevier p. 137-162.
 Schmitter, J. M., Arpmo, P. J. et al, 1981, Geochem. Cosmochem. Acta, Vol. 45, p. 1951-1955.

Compositional Characteristics of Pentacyclic Triterpanoids in Modern Marsh Sediments

Duan Yi Luo Binjie Hui Rongyao

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

Compositional characteristics of pentacyclic triterpanoids in modern marsh sediments of southern Gansu is discussed by means of GC-MS.

Five novel compounds of de-A-lupenes in 1-4 samples were found. By means of mass spectra, they are determined as: de-A-lup-18(19)-ene (two isomers), de-A-lup-12(13)-ene, de-A-lup-5(10), 18(19)-diene and de-A-lup-5(10), 11(12)-diene. It is assumed that 3-ketolupane and 3-ketolupane acid are the precursor of the lupenes. De-A-lupenes are formed by ways of complete loss of ring A' resulting from a 3,4 cleavage and the last of carboxyl, de-A-lupenes acid are degraded products of lupanoids during early diagenesis stage and also biomarkers indicating higher plant input.

Hopanoids are composed of C₂₇, C₃₀, C₃₁, hopenes and C₂₇, C₂₈-C₃₂ hopanes. There is a higher proportion of C₂₈ hopane in the 1-4 samples. C₃₁ and C₃₂ hopanes are only present at small concentration. Therefore it is proposed that C₂₈ hopanes may mainly originated from higher plants, while high carbon number hopanoids from bacteria and aquatic organism. Isomerides of hopanes are composed of $\beta\beta$, $\beta\alpha$ and $\alpha\beta$ hopanes. $\beta\beta$ hopanes are predominant; hopenes have relatively higher concentration. These points reflect the characteristics of organic material during diagenesis stage. The discovery of C₂₈, C₃₀ ring D momoaromatic 8,14-secohopanes in the 1-4 samples is significant, which is presence may be related to acidic medium (pH=5) and weak oxidation-weak reduction environment as well as activity of microbes in the modern marsh sediments of southern Gansu.