

广西百色盆地州景矿第三系褐煤 有机地球化学与煤岩学研究^①

IV. 单化合物碳稳定同位素推断生物标志物起源

¹ M. Schoell ² B. R. T. Simoneit ³ 王铁冠

¹ (Chevron 石油技术公司, 美国) ² (Oregon 州立大学, 美国) ³ (石油大学, 北京 102200)

提 要 一个未成熟褐煤抽提物中, 高等植物生源化合物的同位素值在全煤碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$ 值 -27.0%)的 $\pm 2\%$ 范围内, 表明相似成煤植物对这些化合物的贡献, 或者其成煤植物经历过相似的生物合成分馏效应。所检测的萜烃类按同位素差异分为两组: 二萜类($\delta^{13}\text{C}$ 值 $-25.0\pm 1.4\%$)和倍半萜类($\delta^{13}\text{C}$ 值 $-25.9\pm 1.5\%$)平均较全煤样富集 $1\sim 2\%$ ^{13}C , 而奥利烷-乌散烷-羽扇烷型衍生物($\delta^{13}\text{C}$ 值 $-29.0\pm 0.8\%$)平均比全煤样减少 $1\sim 2\%$ ^{13}C 。C₁₅~C₃₅正烷烃 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 $-32.4\pm 0.6\%$, 据此表明 C₁₇~C₂₂和 C₂₂~C₃₃正烷烃的同位素值与上述平均值没有明显差异。与全煤样相比较, 该煤样抽提物的藿烷衍生物¹³C 值则减少 $8\sim 34\%$, 标志在成煤过程中甲烷的细菌循环起着作用。

关键词 褐煤 陆生植物蜡链烷烃 萜类 微生物藿烷

第一作者简介 M. Schoell 男 博士 地球化学 同位素地球化学

引 言

从百色盆地州景矿第三系褐煤抽提物饱和烃和芳烃生物标志物组合的分子结构研究, 已指出这些化合物的各种生源输入(王铁冠和 Simoneit, 1990, 1991)^①。由于采用气相色谱-碳同位素比值质谱分析(GC-C-MS)能测定单个化合物的碳同位素组成, 依据相应的 $\delta^{13}\text{C}$ 数据进一步证实这种基于分子结构所作的解释将是有价值和令人感兴趣的。这种分析还可作到对抽提物中生物标志物衍生物的产物-前身物关系进行评价。鉴于研究样品主要由陆生植物碎屑组成, 本文将有助于对第三纪水域环境中陆源成因生物标志物的解释。

1 实 验

1.1 样品制备

经粉碎、缩分的煤样在约 50C 下, 用二氯甲烷索氏抽提72小时。抽提物脱沥青质后, 用柱色谱法分离饱和烃、芳烃和非烃馏分。饱和烃经尿素络合, 分离成直链烷烃和支链/环烷烃

^① 本系列论文 I、II 见王铁冠等著, 1990, 《生物标志物地球化学研究》, 87~113 页, 中国地质大学出版社; III 见王铁冠, Simoneit, 1991, 沉积学报(增刊), 9~20 页。

两个亚馏分。

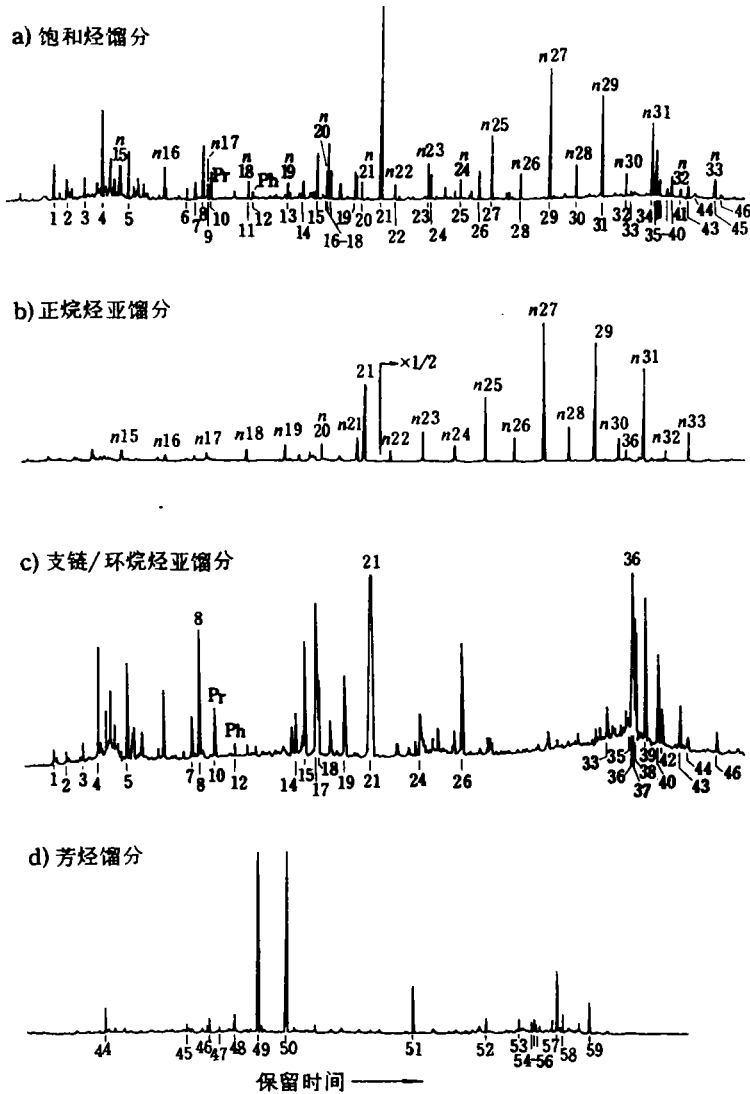


图1 百色褐煤各种烃类馏分的气相色谱图(化合物编号见表1, n_i = 正烷烃碳数)

Fig. 1 Gas chromatograms of various hydrocarbon fractions of the Baise

brown coal (numbers referring to compounds listed in Table 1, n_i = n-alkane carbon number).

1.2 化合物特定碳同位素分析(compound specific carbon isotope analysis, 简称 CSIA)

在 Chevron 石油技术公司的一台经改装的 GC-C-MS 系统上作 CSIA 分析(Hayes 等 1990; Schoell 等, 1992)^(5,7), 气相色谱条件: 惠普 Ultra1 色谱柱(50m × 0.32mm i. d., 0.5 μm 固定相, 支联的甲基甲硅烷), 氮载气(1.5ml/min), 升温程序从 60℃ 至 320℃ 3℃/min, 然后降温 20min。每次进样时, 加入一个全氧化的正烷烃内标混合物, 或加入 CO₂ 标样, 两者均已知同位素组成。相对于这些内标, 计算单个化合物碳同位素组成, 并采用常规的 PDB 标准 δ¹³C 标记法报道。本文中, 多次分析的重复性范围为 ±0.5‰ ~ ±5.3‰ (全部分析的合并标准方差为 0.9‰), 低于其它项目中的典型数据(平均重复性 ±0.46‰, Schoell 等, 1992)⁽⁷⁾。

正烷烃馏分低重复性的主要原因在于 C_{22} 正烷烃丰度低; 而对于支链/环烷烃馏分, 尽管采用尿素络合和低升温速率气相色谱分析, 低重复性可能是由于化合物的重叠洗脱所致(图 1)。全煤样总碳的同位素是由 Global 地球化学公司分析的, 在同批分析中, 美国国家标准局 NBS-22 油标样同位素值为 -29.80% (PDB 标准)。

2 成果讨论

该煤样的有机碳 $\delta^{13}C$ 值为 -27.01% (PDB 标准), 看来是东南亚(例如, 印尼马哈卡姆三角洲)第三系褐煤的典型数值(Schoell, 1984; Jeerman 和 Hwang, 1991)^[6,9]。由于煤阶低 ($R_o=0.36\% \sim 0.40\%$), 形形色色的生物标志物保存完好。分子结构的对比表明, 芳构化的化合物来源于饱和烃馏分中结构相关的饱和的生物标志物(王铁冠和 Simoneit, 1990, 1991)。

2.1 链烷烃

$C_{15} \sim C_{35}$ 正烷烃 $\delta^{13}C$ 平均值为 $-32.4 \pm 0.6\%$, 据此判断, $C_{17} \sim C_{22}$ 和 $C_{23} \sim C_{33}$ 正烷烃的平均值与总体平均值相比较不具重大差别(表 1、图 2)。同位素值的一致性证明其具单一生源, 很可能就是陆生高等植物类脂物碳的总汇。这个发现支持了对于第三系海洋和湖泊沉积物中相似的正烷烃同位素值作为陆源成因标志的解释(Collister 等, 1992)^[3]。姥鲛烷和植烷具有与正烷烃相近的 $\delta^{13}C$ 值, 也指示其陆生植物生源。

表 1 百色褐煤全煤样与烃馏分单化合物同位素组成

Table 1 Stable carbon isotope compositions of the bulk coal and individual compounds in hydrocarbon fractions of the Baise brown coal-to be continued

峰号(No.)	名 称	成 分	分 子 量	$\delta^{13}C(\%, PDB)^{\text{①}}$
全煤样				-27.01
饱和烃馏分				
10	姥鲛烷	$C_{19}H_{40}$	268	-31.4 ± 1.6
12	植烷	$C_{20}H_{42}$	282	-30.9
	正十五烷	$C_{15}H_{32}$	212	-31.6
	正十六烷	$C_{16}H_{34}$	226	-31.5 ± 1.2
9	正十七烷	$C_{17}H_{36}$	240	-31.9 ± 0.4
11	正十八烷	$C_{18}H_{38}$	254	-32.4 ± 1.3
13	正十九烷	$C_{19}H_{40}$	268	-32.4 ± 1.7
16	正二十烷	$C_{20}H_{42}$	282	-31.3 ± 2.9
20	正二十一烷	$C_{21}H_{44}$	296	-32.2 ± 1.9
22	正二十二烷	$C_{22}H_{46}$	310	-31.8 ± 2.3
23	正二十三烷	$C_{23}H_{48}$	324	-31.8 ± 1.2
25	正二十四烷	$C_{24}H_{50}$	338	-32.2 ± 1.1
27	正二十五烷	$C_{25}H_{52}$	252	-32.0 ± 0.7
28	正二十六烷	$C_{26}H_{54}$	366	-32.1 ± 0.9

续表 1 Continued

峰号(No.)	名 称	成 分	分 子 量	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{PDB})^{\text{①}}$
29	正二十七烷	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$	380	-31.9 ± 0.8
30	正二十八烷	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	394	-32.6 ± 0.6
31	正二十九烷	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	408	-32.9 ± 0.9
32	正三十烷	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	422	-32.9 ± 0.9
34	正三十一烷	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	436	-31.9 ± 1.3
41	正三十二烷	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	450	-34.3 ± 1.0
45	正三十三烷	$\text{C}_{33}\text{H}_{68}$	464	-33.4 ± 1.1
	正三十五烷	$\text{C}_{35}\text{H}_{72}$	492	-33.6 ± 1.4
	$\text{C}_{15} \sim \text{C}_{22}$ 平均值			-31.9 ± 0.4
	$\text{C}_{23} \sim \text{C}_{35}$ 平均值			-32.7 ± 0.7
	全部正烷烃总平均值			-32.4 ± 0.6
萜类				
1, 2, 4	倍半萜	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ 至 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	174~208	-25.3 ± 1.8
3	倍半萜	$\text{C}_{15}\text{H}_{26}$	206	-28.2 ± 1.1
5	花侧柏烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	202	-25.6 ± 1.4
6, 7	5, 6, 7, 8-四氢卡达 稀去氢白菖烯	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}$	202	-25.6 ± 1.9
8	卡达烯 ^②	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$	198	-25.2 ± 1.5
14	18-降松香三烯	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$	256	-25.2 ± 0.6
15	降海松烷	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}$	262	-24.6 ± 1.2
	降松香四烯	$\text{C}_{19}\text{H}_{26}$	254	-24.0 ± 1.4
17	19-降松香三烯	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$	256	-24.3 ± 1.2
18	朽松木烷	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}$	262	-24.5 ± 0.9
19	脱氢松香烷	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}$	270	-24.6 ± 0.5
	20-降松香三烯	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$	256	-25.2 ± 0.1
21	西蒙内莉烯 ^②	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}$	252	-24.6 ± 0.7
24	二倍半萜	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}$	328	-25.3 ± 0.9
26	脱 A-羽扇烷	$\text{C}_{24}\text{H}_{42}$	330	-28.1 ± 0.6
33	17 β (H)-22, 29, 30-三 降藿烷	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}$	370	-45.3 ± 0.3
35	30-降新藿-13(18)-烯	$\text{C}_{29}\text{H}_{48}$	396	-48.6 ± 4.8
36	奥利-13(18)-烯	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	410	-29.9 ± 0.5
37	奥利-12-烯	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	410	-27.9 ± 0.9

续表 1

峰号(No.)	名 称	成 分	分 子 量	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}, \text{PDB})^{\text{①}}$
38	奥利-18-烯	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	410	-29.3 ± 0.6
39	乌散-12-烯	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	410	-29.6 ± 0.7
40	21-表蕨-9(11)-烯	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	410	-52.6 ± 1.7
42	17 β (H), 21 β (H)-29-降藿烷	$\text{C}_{29}\text{H}_{50}$	398	-58.8 ± 3.0
43	17 α (H), 21 β (H)-30-升藿烷	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}$	426	-54.4 ± 2.3
44	17 β (H), 21 β (H)-藿烷	$\text{C}_{30}\text{H}_{52}$	412	-49.2 ± 4.3
46	17 β (H), 21 β (H)-30-升藿烷	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}$	426	-41.7 ± 1.5
全部倍半萜类(除 No. 3 以外)平均值				-25.4 ± 1.4
全部二萜类平均值				-24.6 ± 1.0
全部奥利烷/乌散烷/脱 A-羽扇烷型衍生物平均值				-29.0 ± 0.8
全部藿烷型衍生物(含 No. 40)平均值				-50.1 ± 3.0
<u>芳烃馏分</u>				
44	卡达烯 ^②	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$	198	-26.7 ± 0.7
45~48	单芳二萜类	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}$ 至 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}$	256~270	-25.4 ± 1.9
49	西蒙内莉烯 ^②	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}$	252	-24.9 ± 0.6
50	惹烯	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$	234	-25.5 ± 0.4
51	三芳脱 A-奥利烷	$\text{C}_{21}\text{H}_{22}$	274	-27.7 ± 0.8
52	三芳 8,14-断奥利烷	$\text{C}_{27}\text{H}_{32}$	356	-30.7 ± 1.4
53~56	单芳、二芳奥利烷	$\text{C}_{27}\text{H}_{36}$ 至 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}$	360~378	-28.5 ± 1.8
57	三芳奥利烷	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}$	342	-28.4 ± 1.2
58	三芳羽扇烷	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}$	342	-29.7 ± 1.8
59	四芳降藿烷	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}$	310	-36.1 ± 2.8
全部二萜类衍生物平均值				-25.3 ± 1.6
全部奥利烷/羽扇烷型衍生物平均值				-29.8 ± 1.7
<u>总结</u>				
全部链烷烃平均值				-32.4 ± 0.6
(饱和与芳香)倍半萜类平均值				-25.7 ± 1.5
(饱和与芳香)二萜类平均值				-24.8 ± 0.9
(饱和与芳香)奥利烷/乌散烷/羽扇烷型衍生物平均值				-29.0 ± 1.1
(饱和与芳香)藿烷衍生物平均值				-47.8 ± 3.1

①饱和和芳烃馏分分析的标准方差达 6, 芳烃馏分分析的标准方差达 4。

②在柱色谱分析中, 卡达烯和西蒙内莉烯在两种馏分中均有分布。

3.2 萜类

萜烃类按同位素差异分成两组：二萜类($\delta^{13}\text{C}$ 值 $-25.0 \pm 1.4\%$)和倍半萜类($\delta^{13}\text{C}$ 值 $-25.9 \pm 1.5\%$)平均较全煤样富集 $1 \sim 2\%$ ^{13}C ，而奥利烷-乌散烷-羽扇烷(OUL)衍生物($\delta^{13}\text{C} -29.0 \pm 0.8\%$)平均比全煤样减少 2% ^{13}C (图3)。这种总体分布型式表明，在高等植物树脂中发现的典型化合物(由法呢醇和牻牛儿基牻牛儿醇衍生的倍半萜类和二萜类)的生物合成分馏效应，显然有别于通常在植物外表皮蜡中的化合物(OUL三萜类)。非藿烷型三萜类类的同位素一致性标志相似成煤植物对

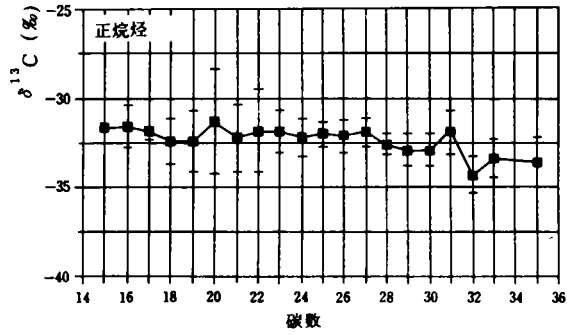


图2 随碳数增加,正烷烃碳同位素数值分布

Fig.2 Carbon isotope values of n-alkanes plotted versus increasing carbon number

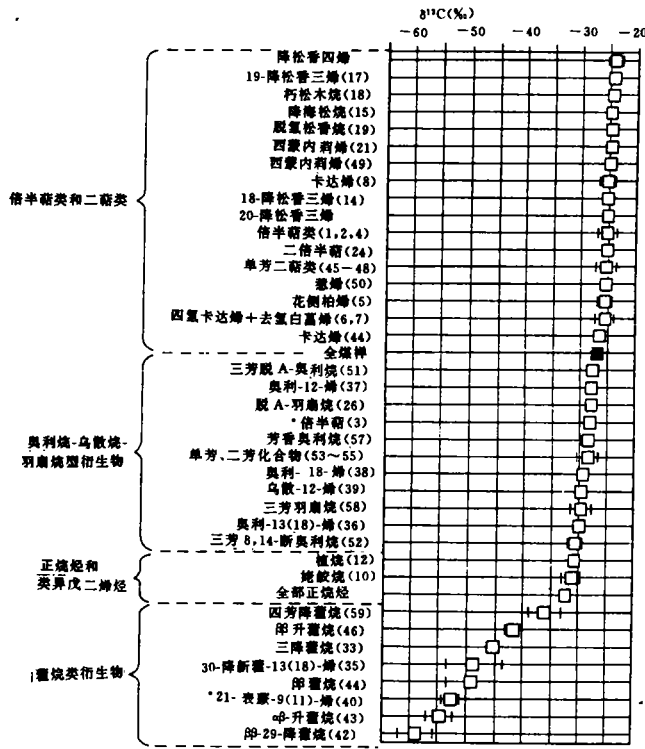


图3 百色褐煤抽提物中可鉴定化合物的碳同位素组成分布 (化合物各称后的编号同表1和图1)

注意:根据化学结构对化合物分组。所有陆生植物起源的化合物均在全煤样同位素值的 $\pm 2\%$ 之内

Fig.3 Compounds which are identified in the Baise brown coal extract and arranged according to their carbon isotope compositions.

这些化合物的贡献, 或者其成煤植物经历过相似生物合成成分馏效应。值得注意的是, 这些类脂物的同位素组成平均起来与全煤样几乎相同(全部非藿烷型 OUL 三萜类平均值为 -26.6%)。

该样品中, 任何情况下芳烃类似成分的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则与饱和化合物的分布范围相同(表 1、图 3、4)。这种分析结果进一步证实了前人的发现, 即由一个以上氢原子丢失所引起的芳构化作用与系统的同位素效应没有关联(Freeman, 1991)^[4]。在成岩作用期间, 分子结构相似的化合物芳构化作用中, 未发生同位素转移, 从而使同位素信息成为生物分子蚀变产物的有用示踪标志。一个 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$ 倍半萜化合物(图 1 和表 1 中的 No. 3)具有 $\delta^{13}\text{C}$ 值 $-28.2 \pm 1.1\%$, 稍微偏离倍半萜系列的分布范围, 而与 OUL 三萜类的平均相似。这个同位素数据与该化合物源于一个断三萜烷类前身物的成因相符。

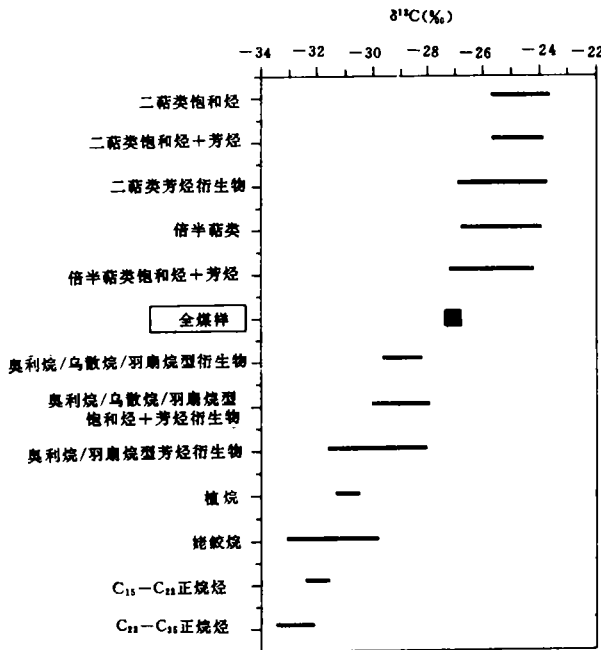


图 4 百色褐煤的各类化合物同位素分布范围的变化

Fig. 4 Carbon isotope variations in various compound classes of the Baise brown coal

OUL 三萜类构成一组相同的同位素组成, 均介于倍半萜类—二萜类与正烷烃类之间。唯一的例外是 No. 40 化合物, 王铁冠和 Simoneit (1990) 基于其质谱和 GC 保留时间曾定为羽扇-20(29)-烯。依据支链/环烷烃馏分的 GC-MS 分析, No. 40 化合物与 21-表蕨-9(11)-烯 [21-epiferen-9(11)-ene] 标样的断裂型式相符。该化合物 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -52.6% , 类似于藿烷类的数据, 因此将其归于藿烷类衍生物计算平均值。虽然蕨烯最早作为蕨的特征成分(例如, Ageta 等, 1963)^[1], 目前对其在海洋沉积物中的起源, 已解释为微生物生源 (Brassell 等 1983; Simoneit, 1986)^[2, 8]。

饱和的藿烷类具有 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值 $-50.1 \pm 3.0\%$, 而若包含一个四芳衍生物 (No. 59 化合

物)在内,则平均值为 $-47.8 \pm 3.1\%$ 。该组化合物同位素值的这一大偏差,与陆生植物衍生化合物占优势的其它组形成十分明显的对照。这种相对强烈地缺乏 ^{13}C 的化合物经常见于湖泊沉积物中,并被认为是甲基营养碳循环的标志(Freeman 等,1991;Collister 等,1992)^[3,4]。本文褐煤的藿烷同位素数据与褐煤形成期或形成之后甲基营养或甲烷营养的微生物活动相一致。因此得出一个最简单的假定是:这些化合物反映在该沉积物的沼泽阶段某种细菌活动的甲烷再循环作用。

结 论

在一个未成熟褐煤抽提物中,高等植物 衍生化合物的同位素值,在全煤样碳同位素组成的 $2 \pm \%$ ^{13}C ,而奥利烷-乌散烷-羽扇烷型衍生物则较全煤样减少 $2 \pm \%$ ^{13}C 。这些组化合物的同位素组成相对一致性表明相似成煤植物对这些化合物的贡献,或者其成煤植物经历过相似的生物合成分馏效应。这个煤样抽提物中,藿烷衍生物 ^{13}C 减少,与全煤样相比较相差 $8\% \sim 34\%$,标志在成煤过程中甲烷的细菌循环起着作用。

我们感谢 R. F. Dias 在实验工作中的帮助,并对 Chevron 石油技术公司在 CSIA 技术发展过程中的继续支持以及准许发表本文数据给予高度评价。

收稿日期:1994年3月10日

参 考 文 献

- [1] Ageta H., Iwata K. and Natori S., 1963, A fern constituent, fernene. A triterpenoid hydrocarbon of a new type. *Tetr. Lett.*, 1447~1450.
- [2] Brassell S. C., Eglinton G. and Maxwell J. R., 1983, The geochemistry of terpenoids and steroid. *Biochem. Soc. Trans.*, 11, 575~586.
- [3] Collister J. W., Summons R. E., Lichtfouse E. and Hayes J. M., 1992, An isotopic biogeochemical study of the Green River oil shale. *Org. Geochem.*, 19, 265~276.
- [4] Freeman K. H., 1991, The Carbon isotopic composition of individual compounds from ancient and modern depositional environments. Ph. D. dissertation. Indiang University, 146pp.
- [5] Hayes J. M., Freeman K. H., Popp B. N. and Hoham C. H., 1990, Compound specific isotope analysis, a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes. *Org. Geochem.*, 16, 1115~1128.
- [6] Schoell M., 1984, Wasserstoff und kohlenstoffisotope in Organischen Substanzen, Erdolen und Erdgasen. *Geol. Jahrbuch D67*, 164pp, Schweitzerbart, Stuttgart.
- [7] Schoell M., McCaffrey M. A., Fago F. J. and Moldowan J. M., 1992, Carbon isotopic composition of 28,30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil. *Geochim. Cosmochem. Acta*, 56, 1391~1399.
- [8] Simoneit B. R. T., 1986, Cyclit terpenoids of the geosphere. In: *Biological Markers in the sedimentary Record* (ed. R. B. Johns), 43~99. Elsevier, Amsterdam.
- [9] Jeerman S. C. and Hwang H. J., 1991, Evaluation of the Liquid hydrocarbon potential of coal by artificial maturation techniques. *Org. Geochem.*, 17, 749~764.

**Organic Geochemistry and Coal Petrology of the Tertiary
Brown Coal in the Zhoujing Mine, Baise Basin, South China-**
IV Biomarker Source Inferred from stable carbon
Isotope Compositions of Individual Compounds

¹ *M. Schoell* ² *B. R. T. Simoneit* and ³ *Wang Tieguan*

¹ (Chevron Petroleum Technology Company, USA)

² (Oregon State University, USA) ³ (University of Petroleum., Beijing 102200)

Abstract

Compounds derived from higher land plants in an immature brown coal extract are isotopically within $\pm 2\%$ of the bulk coal carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$ of -27.0%), suggesting either that similar species contributed to these compounds or similar biosynthetic fractionations occurred in the plants from which this coal was formed. The terpenoid hydrocarbons form two isotopically distinct groups; the diterpenoids ($\delta^{13}\text{C}$ of $-25.0 \pm 1.4\%$) and the sesquiterpenoids ($\delta^{13}\text{C}$ of $-25.9 \pm 1.5\%$) are on average $1 \sim 2\%$ enriched in ^{13}C compared to the bulk coal, whereas the oleanane-ursane-lupane derivatives ($\delta^{13}\text{C}$ of $-29.0 \pm 0.8\%$) are on average $1 \sim 2\%$ depleted in ^{13}C compared to the bulk coal. The n-alkanes, ranging from C_{15} to C_{35} , have a mean $\delta^{13}\text{C}$ value of $-32.4 \pm 0.6\%$, whereby averages for the $\text{C}_{17} \sim \text{C}_{22}$ and $\text{C}_{23} \sim \text{C}_{33}$ n-alkanes do not significantly differ from the overall average. Hopane derivatives in this coal extract are depleted in ^{13}C compared to the bulk coal by $8 \sim 34\%$, suggesting that bacterial cycling of methane played a role during the formation of this coal.