

文章编号 :1000-0550(2000)02-0310-04

生物标志物藿烷类的单体碳稳定同位素研究^①

史继扬¹ 向明菊¹ 周友平²

1(中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640) 2(华南农业大学 广州 510640)

摘要 对 5 个广东泥炭样品和 3 个准噶尔盆地西北缘原油样品中支链烷烃和环烷烃进行了分离,应用色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)测定了其中藿烷类单体碳稳定同位素比值,研究它们的碳同位素组成变化,结果表明泥炭中藿烷类 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-21.7\text{‰} \sim -34.4\text{‰}$,与湖相页岩和原油中藿类相比,相对富集 ^{13}C ;同一样品中,不同碳数和不同构型的藿烷之间 $\delta^{13}\text{C}$ 相差 $4.4\text{‰} \sim 12.8\text{‰}$,说明同一沉积环境中可能生长具有不同碳同位素组成藿类先质的多种微生物,相对亏损 ^{13}C 的 $\text{C}_{29}\beta\alpha$ 、 $\text{C}_{29}\beta\beta$ 、 $\text{C}_{31}\beta\alpha$ 藿烷可能来自甲烷菌,相对富集 ^{13}C 的 $\text{C}_{29}\alpha\beta$ 、 $\text{C}_{30}\alpha\beta$ 藿烷可能来自化学自养型细菌,准噶尔盆地原油中藿烷类碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-30.6\text{‰} \sim -53.4\text{‰}$,原油之间藿烷 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有明显差别,它们指示克乌断裂带东部原油来自二叠系,西部原油来自侏罗系与三叠系。

关键词 藿烷类 单体碳稳定同位素 原油 泥炭

第一作者简介 史继扬 男 1938 出生 研究员 有机地球化学

中图分类号 P593 文献标识码 A

1 前言

藿类是地质体中丰度最高的一类生物标志物,据估计,沉积物中的藿类含量高达 10^{11} 至 10^{13} 吨数量级^[1],它们已被广泛地应用来探讨化石燃料的成因,评价沉积有机质的成熟度、对比油源等。过去对藿类的研究主要是依靠色谱-质谱技术提取它们的组成、结构信息。九十年代色谱-同位素比值质谱(GC-IRMS)技术的应用,为测定藿类单体碳同位素组成提供了有力的工具,从而使藿类成因与演化的研究翻开了崭新的一页。通过研究藿类单体的碳同位素组成,已发现不同种属的生物可具有不同的碳同位素组成^[2,3],而且发现在低演化阶段的沉积物中,藿烷的碳同位素比值比正烷烃的轻,并且可随热演化程度增加而变重,最后变成与正烷烃的碳同位素比值相似^[4]。作者曾研究了泥炭中藿烯类的碳同位素组成,发现里白烯比其它藿类明显亏损 ^{13}C ,可能来自蓝细菌等^[5],但未对藿烷类的碳同位素组成进行研究讨论,为进一步研究不同类型沉积物中藿类的成因,探索具有不同碳同位素组成的藿烷在油气勘探中的意义,本文则对我国部分泥炭和准噶尔盆地西北缘部分原油中的藿烷进行了碳稳定同位素组成的研究。

2 样品

本研究在广东湛江、肇庆、增城等地采集了 5 个浅

层泥炭样品。这些泥炭主要形成于第四纪更新世和全新世时期,普遍具有埋藏浅,被松散泥土复盖的特点,分解程度属中等,根据肉眼对残留的植物根、茎的观察,可区分以草本和木本为主所形成的泥炭(表 1)。

表 1 研究样品

Table 1 Samples for the study

样号	样品	产地	产层	埋深/m
BJ2	木本泥炭	湛江下绿	Q	1.2~1.5
TC1	草本泥炭	增城汤村	Q	0.6~6.7
SC1	木本泥炭	肇庆苏村	Q	1.4~1.5
DT1	草本泥炭	湛江大塘	Q	0.8~1.4
XL1	草本泥炭	增城新联	Q	0.8~0.9
拐 152	原油	准噶尔盆地	T ₂ ¹	2499~2495
车 27	原油	准噶尔盆地	J ₃	4044~4038
重 113	原油	准噶尔盆地	T ₃ ¹	1258~250

此外,本研究在准噶尔盆地的克乌断裂带采集了产于不同层位的原油样 3 件(表 1)。准噶尔盆地在二叠纪时沉积了一套海相、过渡相和陆相地层,三叠纪开始接受了中生代三叠纪、侏罗纪、白垩纪沉积。克乌断裂带位于准噶尔盆地西北缘,东西方向长达到 50 km,蕴藏有丰富的石油资源,原油产出于二叠系、三叠系和侏罗系等地层。过去的研究表明克乌断裂带东部原油的生物标志物组成不同于西部的原油,其中重 113 原油属生物降解原油。

① 国家自然科学基金资助项目(批准号:49472112)

收稿日期:1999-08-10 收修改稿日期:1999-10-08

3 方法

样品按通常方法先用二氯甲烷抽提可溶有机质,经硅胶色层柱分离出脂肪烃馏分,置脂肪烃馏分于填充了活化 Silicalite 的柱子,保留 2h,在 N_2 气流中用过量的 CH_2Cl_2 洗脱,旋转蒸除溶剂后获得支链、环烷烃组分。

将支链、环烷烃组分先进行色谱检测,鉴定藿烷类化合物结构,然后测定其单体碳同位素比值。单体碳同位素比值的测定是在 Finnigan Mat252 的 GC-IRMS 仪上进行,色谱柱为 $50\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$ 的弹性毛

细管,固定相为 DB-5,载气为氦气,温度程序从 90°C 开始,以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 220°C ,然后以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 310°C ,保留 5 分钟。碳同位素比值的测定是以 Finnigan 公司提供的按 PDB 标准计算的烷烃混合样标样校正,每个样品重复 2~3 次测定,误差 $<0.25\%$ 。

4 结果与讨论

4.1 泥炭中藿烷类及生源

5 个广东泥炭和 3 个准噶尔盆地西北缘原油中测得的藿烷类碳同位素比值列于表 2,从表 2 中可见泥

表 2 藿烷类单体碳稳定同位素 $\delta^{13}\text{C}\%$ (PDB)

Table 2 Compound-specific isotope ratio of hopanes($\delta^{13}\text{C}\%$ /PDB)

藿烷	TC1	SC1	XL1	BJ2	DT1	车 27	拐 152	重 113
$C_{27}\beta$	-21.7	-26.1	-23.2	-23.7	-25			
$C_{29}\alpha\beta$		-27.8				-40.3	-39.9	-33
$C_{29}\beta\alpha$	-27.7	-30.7	-33.8	-26.1	-26.5			
$C_{30}\alpha\beta$	-29.3	-29.1	-30			-53.4	-43.7	-31
$C_{29}\beta\beta$	-28.2	-30.9	-34.4	-25.9	-26			
$C_{31}\alpha\beta\text{S}$	-25.9	-27.5	-27.3			-39.9		-30.8
$C_{31}\alpha\beta\text{R}$	-27.2	-29.8	-27.1	-27	-27			-30.6
$C_{31}\beta\alpha + C_{30}\beta\beta$	-27.7	-31.8						

炭藿烷 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -21.7% ~ -34.4% ,而法国第三系湖相梅塞页岩中藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 却为 -35.2% ~ 65.3% ^[2],美国第三系的湖相格林河页岩中藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -29% ~ -59% ^[4],说明泥炭中藿烷类碳同位素组成比湖相沉积物相对富集 ^{13}C ,由于藿烷类碳同位素组成是继承它们的生源物质所用碳源的特征,显然泥炭和页岩中藿烷类碳同位素组成的差异,反映了生活在两种环境中能够合成藿烷类先质的生物是不同的,从而造成沼泽相氧化环境形成的泥炭中,藿烷类相对富集 ^{13}C ,湖相还原环境形成的页岩中,藿烷类相对亏损 ^{13}C ,这还可从 Bjoroy 测得挪威侏罗系煤中藿烷的碳同位素比值得以证实^[4],其 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -30.8% ~ -31.2% ,也是和泥炭相似,相对富集 ^{13}C ,表明生长于成煤环境中的可合成藿烷的微生物与生长于湖相成油环境泥质沉积物中的微生物种类不同。

尽管泥炭中藿烷类相对富集 ^{13}C ,但从表 2 和图 1 中可以看到,同一个样品中,碳数和构型不同的藿烷,它们之间的碳同位素比值相差较大,如 XLI 泥炭中 $C_{27}\beta$ 藿烷 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -23.2% ,而 $C_{29}\beta\beta$ 藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -34.4% ,二者相差 11.2% ,格林河页岩中,差别更大,可达 29.8% ^[4],这说明藿烷类碳同位素组成具有非均匀

性。过去认为沉积物中藿烷都来自细菌藿四醇^[5],现在看来,沉积物中藿烷之间同位素组成具有如此大的差异,说明它们决非都来自一种具有相同碳同位素组成的藿四醇先质,而且藿烷的异构化和侧链的断裂也不可能导致它们之间有 11.2% ~ 29.8% 如此巨大的分馏效应,由此可以认为藿烷之间碳同位素组成的差异,反映了它们各有自身的物质来源,在同一沉积环境中,不同的生物可能合成了不同品种的藿烷类先质。尤其引人注目的是 5 个泥炭的藿烷中, $C_{27}\beta$ 藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 相对最高,在 -21.7% ~ -26.1% ,而 $C_{29}\beta\alpha$ 、 $C_{29}\beta\beta$ 、 $C_{31}\beta\alpha$ 藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 相对较低,在 -26% ~ -34.4% ,相差 4.3% ~ 12.7% ,这在图 1 中看得最清楚,各样品的 $C_{27}\beta$ 藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在分布折线的高位, $C_{29}\beta\alpha$ 、 $C_{29}\beta\beta$ 、 $C_{31}\beta\alpha$ 藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 值在分布折线的低位。有意思的是当把格林河页岩藿烷碳同位素比值绘入图 1 中时,发现 $C_{29}\beta\alpha$ 、 $C_{29}\beta\beta$ 藿烷相对亏损 ^{13}C 。由此可以认为在合成藿烷的微生物中,能够合成 $C_{29}\beta\alpha$ 、 $C_{29}\beta\beta$ 藿烷的微生物与合成 $C_{27}\beta$ 藿烷及其它藿烷的微生物种类不同。由于甲烷菌可利用和同化氧化环境中富 ^{12}C 的甲烷,而在还原环境生长的化学自养细菌可利用绿色光

合细菌产生的富 ^{13}C 的 CO_2 为碳源^[2,4,6],本研究结果表明泥炭中相对亏损 ^{13}C 的 $\text{C}_{29}\beta\alpha$ 、 $\text{C}_{29}\beta\beta$ 等藿烷可能是来自甲烷菌合成的先质,而 $\text{C}_{29}\alpha\beta$ 、 $\text{C}_{30}\alpha\beta$ 藿烷则来自化学自养型细菌合成的先质, $\text{C}_{27}\beta$ 藿烷最富集 ^{13}C ,它可能是由特殊的某种微生物合成先质而来,或者是由高碳藿烷演化时失去相对富集 ^{12}C 侧链的结果。

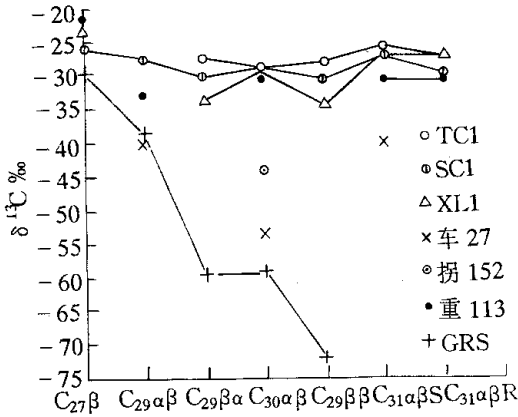


图 1 沉积物、原油中藿烷类单体 $\delta^{13}\text{C}$ 值分布(GRS为格林河页岩,其藿烷类 $\delta^{13}\text{C}$ 值根据Bjoroy工作^[4])
Fig. 1 Distribution of the compound-specific isotope ratio of hopanes in sediments and oil (the $\delta^{13}\text{C}$ value of hopanes in GRS after Bjoroy^[4]; GRS=Green River Shale)

本研究的泥炭BJ1、BJ2、XL1等样品中, $\text{C}_{31}\beta\text{R}$ 藿烷占藿烷类的18%~25%,贵州草海泥炭的 $\text{C}_{31}\beta\text{R}$ 藿烷占藿烷中的50%^[7],这样高的 $\text{C}_{31}\beta\text{R}$ 丰度在其它湖相和海相沉积物中均未见到过,显然它是在沼泽相成煤环境中由某种特殊先质演化而来,Quirk等认为它是在高等植物腐烂的早期酸化环境中微生物作用形成的^[8],以后在煤、泥炭和湖相沉积物中,发现有一系列藿酸,而且以 C_{32} 藿酸丰度最高,因此,推测 $\text{C}_{31}\alpha\beta\text{R}$ 藿烷与 C_{32} 藿酸脱羧有关^[9],而 $\text{C}_{32}\beta\beta$ 藿酸则又被认为是由细菌生成的 C_{35} 藿四醇氧化断链而来,因此 $\text{C}_{31}\alpha\beta\text{R}$ 藿烷的前生物可能是合成这类 C_{35} 藿四醇的藿细菌^[10]。作者最近分析了辽河盆地第三系沙河街组生油岩中 $\text{C}_{32}\beta\beta$ 藿酸,其碳同位素比值为-36.3‰~-76.9‰,而泥炭中 $\text{C}_{31}\alpha\beta\text{R}$ 升藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 为-27‰~-29.8‰,二者相差11.3‰~47.6‰,如此巨大的差值绝非简单的脱羧所能达到的,由此作者认为泥炭中高丰度的 $\text{C}_{31}\alpha\beta\text{R}$ 藿烷,并非由湖相沉积环境中藿细菌产生的 C_{35} 藿四醇经氧化生成 C_{32} 藿酸后演化而来,它可能是由其它微生物形成的 $\text{C}_{32}\alpha\beta$ 藿酸演化而成。

4.2 准噶尔盆地原油中的藿类及油源

准噶尔盆地西北缘原油中的藿烷碳稳定同位素比值见表2,由于 $\text{C}_{29}\beta\beta$ 、 $\text{C}_{29}\beta\alpha$ 藿烷热稳定性不如 $\text{C}_{29}\alpha\beta$ 、 $\text{C}_{30}\alpha\beta$ 和 $\text{C}_{31}\alpha\beta\text{S}$ 等,在原油中含量很少,不可能保证碳稳定同位素比值测定所需含量,因此未测到这部分藿烷的碳同位素比值。就已测到的藿烷类碳同位素比值,车27、拐152原油中藿烷的 $\delta^{13}\text{C}$ 在-39.9‰~-53.4‰,与广东泥炭藿烷(-21.7‰~-34.4‰)和挪威巴伦支海的西哈墨弗斯特盆地中侏罗统的煤中藿烷(-30.8‰~-31.2‰)^[4]相差甚远,明显地有较多 ^{13}C 亏损。说明它们的物质来源与成煤环境的生物不同。重113原油的藿烷 $\delta^{13}\text{C}$ 为-33.1‰~-31‰, ^{13}C 亏损较少,与泥炭和煤的 $\delta^{13}\text{C}$ 值接近。但油源对比的研究表明,重113原油的生物标志物如二甲芴、二甲基联苯、甾烷组成、升藿烷22S/22R比值等分布特征都证明它是来自二叠系风成城组的泥岩,并非煤系^①。是什么原因造成准噶尔西北缘重113原油藿烷会相对富集 ^{13}C 呢?根据藿烷的碳同位素比值随成熟演化加深会趋于增高并接近一般正烷烃的 $\delta^{13}\text{C}$ 值^[4],可以认为重113原油藿烷碳同位素组成相对富集 ^{13}C ,并不是它们的母质来源于煤系物质,而可能是由于原油热演化程度不同所致,即重113原油可能来自比车27、拐152原油的母岩更成熟的二叠系生油岩,而藿烷类碳同位素比值介于车27原油与重113原油之间的拐152原油,则可认为来源于成熟度比车27原油母岩高而比重113原油母岩低的烃源岩。车27原油产自西北缘西部车排子井下4000m的侏罗系地层,碳同位素组成显著亏损 ^{13}C ,反映其成熟度最低,而它的生物标志物分布与侏罗系生油岩相似,据此可以认为它可能是准噶尔盆地侏罗系自生自储的原油。而拐152原油则可能来自三叠系。

5 结论

藿烷的碳同位素组成继承了合成藿类先质的微生物所利用碳源的同位素特征及其利用碳源合成藿类的过程,因此研究沉积物中藿类的碳同位素组成可提供有关它们沉积环境和物源的信息。通过对广东泥炭和准噶尔盆地原油中藿类碳同位素组成的研究,获得如下认识:

(1) 泥炭和煤中藿烷碳同位素组成较湖相页岩,原油中的藿烷富集 ^{13}C ,反映成煤氧化环境中生长的能合成藿类先质的微生物与成油还原环境中生长的合成藿类先质的微生物不同。

① 史继扬等. 准噶尔盆地西北缘新油源(二叠系以外)研究. 1993

(2)同一泥炭样品的藿烷类中,不同碳数和不同构型的藿烷之间,碳同位素组成可相差 $4.3\text{‰} \sim 12.7\text{‰}$, 由于藿烷的构型异构化不可能引起碳同位素的分馏, 因此沉积物中 $C_{29}\beta\alpha$ 、 $C_{29}\beta\beta$ 比 $C_{29}\alpha\beta$ 、 $C_{30}\alpha\beta$ 、 $C_{31}\alpha\beta$ 藿烷相对亏损 ^{13}C , 说明同一沉积环境中生长着具有藿类先质的不同微生物, 沉积物中的 $C_{29}\beta\alpha$ 、 $C_{29}\beta\beta$ 、 $C_{31}\beta\alpha$ 藿类可能来自甲烷菌合成的先质, $C_{29}\alpha\beta$ 、 $C_{30}\alpha\beta$ 藿烷可来自化学自养型细菌合成的先质, $C_{27}\beta$ 、 $C_{31}\alpha\beta R$ 藿烷可来自其它种类微生物合成的先质。

(3)泥炭中的 $C_{31}\alpha\beta R$ 藿烷丰度高, 碳同位素组成与湖相沉积岩中 $C_{32}\beta\beta$ 藿酸差别很大, 在 $11.3\text{‰} \sim 47.6\text{‰}$, 说明 $C_{31}\alpha\beta R$ 藿烷并非由湖相沉积环境中藿细菌产生的藿四醇经氧化成 C_{32} 藿酸后演化而来。

(4)原油中藿类的碳同位素组成具有指纹意义, 可应用作油源对比。准噶尔盆地西北缘原油的藿类碳同位素组成分布特征对比表明, 克乌断裂带东部原油来自二叠系, 西部原油可来自侏罗系和三叠系。

参 考 文 献

1 Ourisson G. Frontiers of organic geochemistry: some unresolved problems[J]. *Org. Geochem.*, 1990, 16(1-3):XXI-XXIV

2 Freeman K H, Hayes J M, Trendel J, *et al.*, Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons [J]. *Nature*, 1990, 343: 254-256

3 Schoell M, McCaffrey M A, Fago F J. *et al.*, Carbon isotopic compositions of 28, 30-bisnorhopanes and other biological markers in a Monterey crude oil [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 1391-1399

4 Bjoroy M, Hall P B, Hustad E, *et al.*, Variation in stable carbon isotope ratios of individual hydrocarbons as a function of artificial maturity [J]. *Org. Geochem.* 1992, 19(1-3):89-105

5 周友平, 史继扬, 向明菊, 屈定创. 沉积有机质中藿烯的成因研究—碳稳定同位素证据 [J]. *沉积学报*, 1998, 16(2):14-19

6 Ourisson G. The microbial origin of fossil fuels [J]. *Scientific American*, 1984, 251(2):34-41

7 史继扬, 向明菊, 洪紫青等. 五环三藿烷的物源和演化 [J]. *沉积学报* (专刊), 1991: 26-33

8 Quirk M M, Wardroper A M K, Wheatley R E, *et al.* Extended hopanoids in peat environments [J]. *Chemical Geology*, 1984, 42: 25-43

9 Maowen Li, Johns R B, Bowen Mei. A study in early diagenesis: Biomarker composition of a suite of immature coals and coaly shales [J]. *Org. Geochem.* 1990, 16(4-6):1067-1075

10 Rohmer M, Dastillung M, Ourisson G. Hopanoids from C30 to C35 in recent mud [J]. *Nature*, 1980, 67: 456-458

Study on Carbon Isotopic Ratio of Individual Compound in Hopanes

SHI Ji-yang¹ XIANG Ming-ju¹ ZHOU You-ping²

¹(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

²(Agriculture University of Southern China, Guangzhou 510640)

Abstract

The combined gas chromatograph-isotope ratio mass spectrometry (GC-IRMS) was employed to measure compound-specific isotope ratio of hopanes in five peat samples from Guangdong province and 3 oil samples from northwestern margin of Junggar basin. It is shown from the result that the isotopic ratio of carbon for hopanes in peats are $-21.7\text{‰} \sim -34.4\text{‰}$, which are relatively enriched in ^{13}C compared to that of the lacustrine Messel shale, Green River shale and the oils of Junggar basin, indicating that biological bacteria sourced hopanes of peats are different from that of lacustrine shales and oils. It is also found from the result that the hopanes with different carbon number and configuration in peat XLI have significant difference in isotopic composition of carbon, e.g. the $\delta^{13}\text{C}$ values of $C_{27}\beta$ hopane is -23.2‰ , whereas the $\delta^{13}\text{C}$ value of $C_{29}\beta\beta$ hopanes is -34.4‰ . This demonstrates that various biological bacteria sourced hopanes may be present in the same depositional environment. As $C_{29}\beta\alpha$, $C_{29}\beta\beta$, $C_{31}\beta\alpha$ hopanes found in peats are isotopically lighter than that of their $C_{29}\alpha\beta$, $C_{30}\alpha\beta$ counterparts, it is suggested that $C_{29}\beta\alpha$, $C_{29}\beta\beta$, $C_{31}\beta\alpha$ hopanes are sourced from methanotrophic bacteria and that $C_{29}\alpha\beta$, $C_{30}\alpha\beta$ hopanes are sourced from chemoautotrophic bacteria. The aim to measure carbon isotopic composition of hopanes in oils of the northwestern margin, Junggar basin in this study is to explore $\delta^{13}\text{C}$ values of hopanes for oils correlation because that the oils are produced from various strata in the northwestern margin area and that the strata are devel

(Continued on page 318)

(Continued from page 313)

oped with many faults. As a result ,it was found that $\delta^{13}\text{C}$ values of oils from the west of northwestern margin area are quit different from that of the east of northwestern margin , i. e. $\delta^{13}\text{C}$ value of hopanes for oils in the west of northwestern margin are $-39.9\text{‰} \sim -53.4\text{‰}$, whereas $\delta^{13}\text{C}$ values of hopanes for oils in the east of northwestern margin are $-33.1\text{‰} \sim -31\text{‰}$. Since isotopic ratio of hopanes may be enriched in ^{13}C with increase of their thermal maturation ,it is suggested from this study that the age of rock sourced oils in the east of northwestern margin should be older than that sourced oils in the west of northwestern margin ,i. e. the oils from the east of northwestern margin may be sourced from Permian , whereas oils from the west of northwestern margin may be sourced from Triassic and Jurassic.

Key words hopane compound – specific isotope ratio crude oil peat