

文章编号: 1000-0550(2006)06-0897-04

# 李雅庄煤矿煤岩中 $C_{25}$ 、 $C_{30}$ 等无环类异戊二烯烷烃的检出及其地球化学意义<sup>①</sup>

王万春 陶明信 张小军 任军虎

(中国科学院 地质与地球物理研究所 兰州油气资源研究中心 兰州 730000)

**摘要** 对沁水盆地李雅庄煤矿煤岩样品,进行了饱和烃生物标志化合物特征研究,检测到了丰富的无环类异戊二烯烷烃,特别是  $C_{25}$ 、 $C_{30}$  及头-头连接的高碳数无环类异戊二烯烷烃,这些化合物被认为是甲烷菌的特征标志化合物。李雅庄煤矿煤岩沉积时为偏氧化的环境,原始环境不利于细菌发育,故检出的无环类异戊二烯烷烃应主要是成煤作用后期,煤层中甲烷菌发育的痕迹。认为李雅庄煤矿煤岩样品中丰富的、与古细菌,特别是甲烷菌有关的无环类异戊二烯烷烃化合物的检出,为该地区甲烷碳同位素组成在  $-56.3\text{‰} \sim -61.7\text{‰}$  煤层气的次生物成因提供了地球化学依据。

**关键词** 无环类异戊二烯烷烃 甲烷菌 煤岩 煤层气 次生物成因 沁水盆地

**第一作者简介** 王万春 女 1962年生 副研究员 地球化学 E-mail: lgas@ns.lzh.ac.cn

**中图分类号** P593 **文献标识码** A

沉积物中  $C_{20}$  以下的无环类异戊二烯化合物,大多数可能起源于叶绿素 a 的植基侧链,但次要的来源还有叶绿素 b 和细菌叶绿素 a<sup>[1]</sup>。 $C_{20}$  以上长链无环类异戊二烯系列化合物,一般认为来源于古细菌,是  $C_{30}$ 、 $C_{40}$  或更高碳数生物先质物的成岩演化产物<sup>[2]</sup>。某些种类的古细菌,其中包括嗜盐菌、嗜热嗜酸菌和甲烷生成菌,都含有饱和的和不饱和的无环类异戊二烯烃类,其链长范围从  $C_{14}$  至  $C_{30}$ <sup>[3-5]</sup>。

$C_{25}$  无环类异戊二烯烷烃,及与其同时存在的  $C_{30}$  无环类异戊二烯烷烃,已被用作海相沉积中甲烷古菌的特征标志化合物<sup>[6-8]</sup>。Noble 等对印度尼西亚生物气气源岩的研究中,曾利用  $C_{25}$  和  $C_{30}$  无环类异戊二烯烷烃在气源岩中的绝对含量,判断甲烷菌的活动强度及相应的生物气生成强度<sup>[9]</sup>。

山西沁水盆地煤层气勘探表明,李雅庄煤矿煤层中赋存着丰富的煤层气资源,该煤层气甲烷碳同位素组成 ( $\delta^{13}C_1$ ) 在  $-56.3\text{‰} \sim -61.7\text{‰}$ ,综合煤田地质及煤层气地球化学特征, Tao Mingxin 等认为李雅庄煤矿煤层气为次生物成因气<sup>[10]</sup>。

次生物成因煤层气是含煤盆地中由于地表水的补给,煤层水系统将微生物带入煤层,并降解煤成湿气和煤层中的可溶有机组分,生成乙酸、 $CO_2$  伴随氧及含氧化合物的消耗形成厌氧环境,使厌氧甲烷生

成菌利用乙酸、 $CO_2$  等生成以甲烷为主要组分的气体<sup>[11]</sup>。次生物成因煤层气可以在任何煤级的煤层中生成<sup>[12-13]</sup>。

次生物成因煤层气一般生成于埋藏较浅的煤层中;由于浅层煤层气既有原地生成气,也有深部运移来的次生气,加之煤层气解析过程中的同位素分馏,浅层煤层气的组分及碳同位素组成往往有多解性<sup>[14-16]</sup>。因此,判断浅层煤层气是否为次生物成因,仅依据其组分及碳、氢同位素组成特征尚不足以证明,而需要有其它地球化学证据。

本文将对山西沁水盆地李雅庄煤矿煤岩样品,进行有机溶剂提取物中饱和烃的生物标志化合物研究,为沁水盆地李雅庄煤矿次生物成因煤层气的存在提供源岩地球化学依据。

## 1 样品与分析

煤岩样品采自山西沁水盆地李雅庄煤矿(下二叠统山西组),该煤岩热演化程度相对较低, $R_o$  为 0.92%,但煤层因后期构造活动抬升,是该地区煤层气的主要源岩。

煤岩样品粉碎至 100 目以下,用精制三氯甲烷溶剂经索氏抽提 48 小时,得可溶组分氯仿沥青“A”。氯仿沥青“A”用精制石油迷沉淀沥青质后,经硅胶一

① 国家重点基础研究发展规划项目(2002CB211701)、国家自然科学基金项目(批准号:40372065)资助。  
收稿日期:2006-02-24 收修改稿日期:2006-04-13

氧化铝层析柱, 分别用精制石油迷、二氯甲烷和乙醇冲洗出饱和烃、芳烃和非烃组分。对分离出的饱和烃组分进行了色-质分析, 所用仪器为 GC 6890N / MSD 5973N 色谱-质谱联用仪, 色谱柱为 HP-5 弹性石英毛细柱 (30m × 0.32mm × 0.25 $\mu$ m), 色谱柱由 80 $^{\circ}$ C 以 4 $^{\circ}$ C/min 程序升温至 290 $^{\circ}$ C 后恒温 30 分钟。

## 2 高丰度 C<sub>25</sub> 和 C<sub>30</sub> 等无环类异戊二烯烷烃的检出及其地球化学意义

图 1 为所分析样品的 m/z183 质量色谱图, 图 2 为几种无环类异戊二烯烷烃化合物的质谱图。无环

类异戊二烯烷烃系列化合物的检出依据质谱标准谱库及与相关文献 [7, 17-19] 的对比。

李雅庄煤矿煤岩样品中无环类异戊二烯烷烃非常丰富, 既有低碳数无环类异戊二烯烷烃 iC<sub>15</sub>、iC<sub>16</sub>、iC<sub>18</sub>、Pr、Ph、iC<sub>21</sub> 和 iC<sub>22</sub>, 也有高碳数的无环类异戊二烯烷烃 iC<sub>23</sub> ~ iC<sub>40</sub>, 且丰度很高。

李雅庄煤矿煤岩样品中检出的 C<sub>25</sub> 无环类异戊二烯烷烃为头-尾连接的规则系列, 而 C<sub>30</sub> 无环类异戊二烯烷烃既有头-尾连接的规则系列, 也有头-头连接的不规则系列。检出的长链无环类异戊二烯烷烃 (C<sub>34</sub> ~ C<sub>39</sub>) 主要为头-头连接的不规则系列 (图 2)。

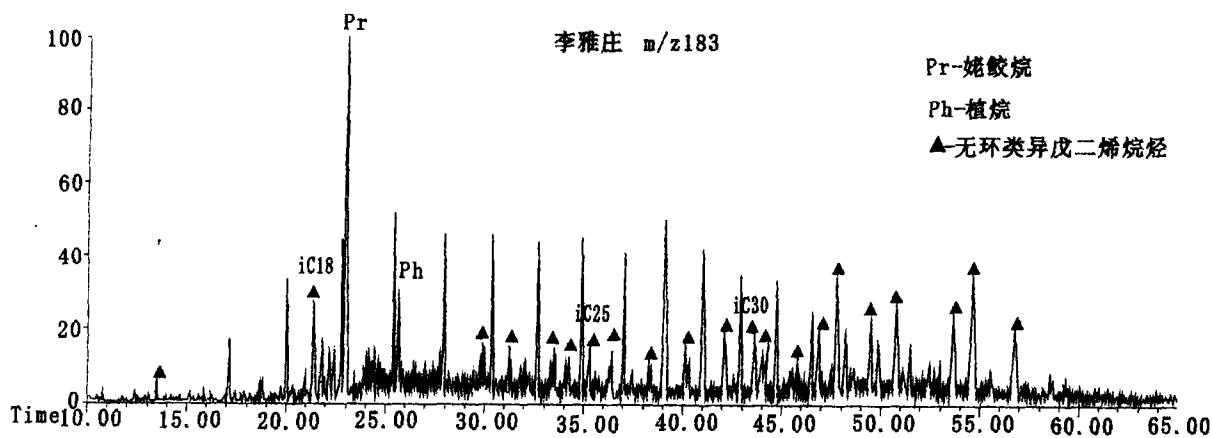


图 1 煤岩抽提物饱和烃 m/z183 质量色谱图

Fig 1 Mass chromatogram form /z 183 of saturated hydrocarbons from coal rock

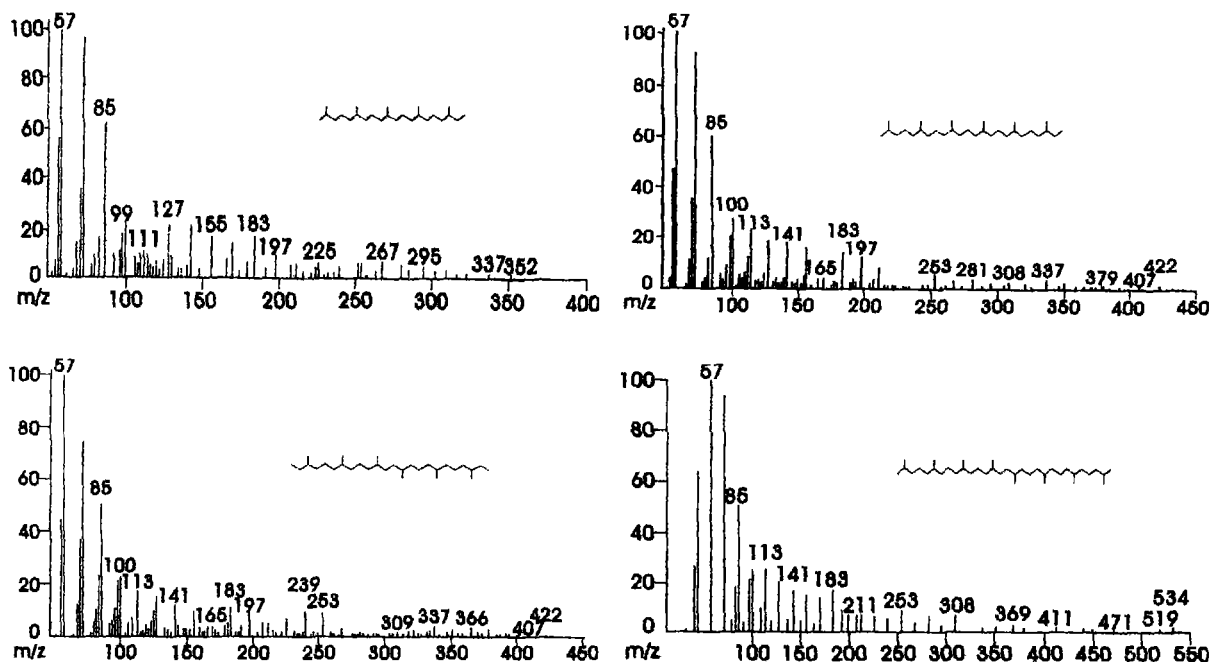


图 2 C<sub>25</sub>、C<sub>30</sub> 和 C<sub>38</sub> 无环类异戊二烯烷烃质谱图

Fig 2 Mass spectrum of C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub> and C<sub>38</sub> acyclic isoprenoids

Tomabene 等在 9 种甲烷菌的中性类脂物中发现了以  $C_{30}$  角鲨烯基系列、 $C_{25}$  五甲基异戊二烯基系列和  $C_{20}$  植烷基系列为主的饱和程度不同的无环类异戊二烯化合物<sup>[3]</sup>; Holzer 等报道在甲烷菌中的  $C_{25}$  类异戊二烯烷烃主要为尾—尾连接的不规则骨架 (2 6 10 15 19 五甲基二十烷)<sup>[4]</sup>。而 Risatti 在甲烷菌中发现了头—尾连接的规则骨架 (2 6 10 14 18 五甲基二十烷)<sup>[8]</sup>。头—头连接的不规则类异戊二烯烷烃类是沉积物中古细菌输入的特殊标志化合物<sup>[1]</sup>。Petrov 等在原油中发现了  $C_{21}$  至  $C_{39}$  的头—头连接的不规则类异戊二烯烷烃类, 认为来源于古细菌细胞壁的一类脂物<sup>[20]</sup>。Stefanova 等在煤岩中发现了  $C_{38}$  ~  $C_{40}$  的长链头—头连接的不规则类异戊二烯烷烃类, 认为是古沉积中严格厌氧的甲烷菌的标志化合物<sup>[19]</sup>。

李雅庄煤矿煤岩样品中丰富的无环类异戊二烯烷烃, 特别是  $C_{25}$ 、 $C_{30}$  无环类异戊二烯烷烃和头—头连接的长链无环类异戊二烯烷烃 ( $C_{34}$  ~  $C_{39}$ ) 的检出, 说明李雅庄煤矿煤岩样品中厌氧古细菌, 即甲烷菌发育。

李雅庄煤矿煤岩样品姥鲛烷/植烷比值 ( $Pr/Ph$ ) 为 1.80 反映煤岩沉积时的环境为偏氧化的环境, 故检出的高碳数 ( $>C_{25}$ ) 无环类异戊二烯烷烃不是煤岩沉积时细菌的输入, 而是成煤作用后, 煤层中细菌活动, 特别是严格厌氧的甲烷菌发育的痕迹。李雅庄煤矿煤岩热演化程度较高,  $R_o$  已达 0.92%, 因此, 该煤岩中产出的具有生物成因甲烷碳同位素特征的煤层气, 不可能为原生生物成因气, 而是次生生物成因煤层气。

### 3 结论

(1) 在李雅庄煤矿煤岩饱和烃样品中检出了丰富的长链无环类异戊二烯烷烃, 特别是甲烷菌的特征生物标志化合物,  $C_{25}$ 、 $C_{30}$  无环类异戊二烯烷烃及头—头连接的长链无环类异戊二烯烷烃 ( $C_{34}$  ~  $C_{39}$ ), 表明该煤岩中甲烷菌很发育。

(2) 李雅庄煤矿煤岩样品  $Pr/Ph$  比为 1.80 表明李雅庄煤矿煤岩沉积时为偏氧化的环境, 原始环境中细菌发育程度较低, 故检出的高碳数 ( $>C_{25}$ ) 无环类异戊二烯烷烃不是煤岩沉积时细菌输入的标志, 而是成煤作用后期, 煤层中严格厌氧的甲烷菌发育的痕迹。

(3) 李雅庄煤矿煤岩样品中甲烷菌的特征生物标志化合物的检出, 为该地区煤层气的次生生物成因

提供了气—源对比的直接地球化学证据。

致谢 样品采集过程中得到煤炭科学研究总院西安分院解光新高级工程师、王彦龙高级工程师、王强高级工程师、李雅庄煤矿地测科王永奎等的帮助; 中国科学院地质地球物理研究所孟仟祥研究员在图谱解析中给予了诸多帮助。特此表示衷心的感谢!

### 参考文献 (References)

- 1 Volkman J K, Maxwell J R. Acyclic isoprenoids as biological marker. In: Johns R B, ed. *Biological Markers in the Sedimentary Record*. New York: Elsevier, 1986. 1~42
- 2 Thompson K F M, Kennicut H M C. Correlations of Gulf Coast petroleum on the basis of branched acyclic alkanes. *Organic Geochemistry* 1992, 18(1): 103~119
- 3 Tomabene T G, Langworthy T A, Holzer G, *et al*. Squalenes, phytanes and other isoprenoids as major neutral lipids of methanogenic and thermophilic "archaeobacteria". *Journal of Molecular Evolution* 1979, 13: 73~83
- 4 Holzer G, Oro J, Tomabene T G. Gas chromatographic mass spectrometric analysis of neutral lipids from methanogenic and thermophilic bacteria. *Journal of Chromatography* 1979, 186: 795~809
- 5 Rowland S J, Lamb N A, Wilkinson C F, Maxwell J R. Confirmation of 2,6,10,15,19-pentamethylheicosane in methanogenic bacteria and sediments. *Tetrahedron Letters* 1982, 23: 101~104
- 6 Brassell S G, Wardrop A M, Thompson I D, *et al*. Specific acyclic isoprenoids as biological markers of methanogenic bacteria in marine sediments. *Nature* 1981, 290: 693~696
- 7 Risatti J B, Rowland S J, Yon D A, Maxwell J R. Stereochemical studies of acyclic isoprenoids (XII. Lipids of methanogenic bacteria and possible contributions to sediments). *Organic Geochemistry* 1984, 6: 93~104
- 8 Schouten S, van der Maarel M J E G, Huber R, *et al*. 2,6,10,15,19-Pentamethylheicosanes in *Methanobrevibacter smithii* and in *Methanosarcina mazei*. *Organic Geochemistry* 1997, 26: 409~414
- 9 Noble R A, Henk Jr F H. Hydrocarbon charge of a bacterial gas field by prolonged methanogenesis: an example from the East Java Sea, Indonesia. *Organic Geochemistry* 1998, 29: 301~314
- 10 Tao M, Xing X, Wang W, An C, Xie G, *et al*. Secondary biogenic coalbed gas found in some coal fields of China. *Chinese Science Bulletin* 2005, 50(Supp 1): 14~18
- 11 Scott A R, Keiser W R, Ayers W B. Thermogenic and secondary biogenic gases, San Juan Basin, Colorado and New Mexico (implications for coalbed gas producibility). *AAPG Bulletin* 1994, 78: 1186~1209
- 12 Rice D D. Composition and origins of coalbed gas. In: Law B E, Rice D D, eds. *Hydrocarbons from Coal*. AAPG Studies in Geology 1993, 38: 159~184
- 13 Smith J W, Pallasser R. Microbial origin of Australian coalbed methane. *AAPG Bulletin* 1996, 80: 891~897

- 14 Aravena R, Harrison SM, Barker JF *et al*. Origin of methane in the Elk Valley coalfield, southeastern British Columbia, Canada. *Chemical Geology* 2003, 195: 219~227
- 15 Hosgomez H, Yakin N M, Cramer B *et al*. Isotopic and molecular composition of coalbed gas in the Amasra region (Zonguldak basin, western Black Sea). *Organic Geochemistry* 2002, 33: 1429~1439
- 16 Kotarba M. Composition and origin of coalbed gases in the Upper Silesian and Lublin basins, Poland. *Organic Geochemistry* 2001, 32: 163~180
- 17 Philp R P. *Fossil Fuel Biomarkers: Application and Spectra*. Elsevier 1985
- 18 Wang R L. Acyclic isoprenoid molecular indicators of archaeal activity in contemporary and ancient Chinese saline hypersaline environments. *Hydrobiologia* 1998, 381: 59~76
- 19 Stefanova M. Head to head linked isoprenoids in Miocene coal lithotypes. *Fuel* 2000, 79: 755~758
- 20 Petrov A I A, Vorobyova N S, Zemskova Z K. Isoprenoid alkanes with irregular "head to head" linkages. *Organic Geochemistry* 1990, 16: 1001~1005

## C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub> and Other Acyclic Isoprenoid Alkanes in the Coal Rock of the Liyazhuang Coal Mine and Their Geochemical Significance

WANG Wan-chun, TAO Ming-xin, ZHANG Xiao-jun, REN Jun-hu

(Oil and Gas Source Research Center of Lanzhou Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** In this paper, studies focus on the characteristics of biomarker compounds of saturated hydrocarbons of the coal rock sample of the Liyazhuang coal mine. Abundant acyclic isoprenoid alkanes, especially C<sub>25</sub>, C<sub>30</sub> and the head-to-head linked long chain acyclic isoprenoid alkanes have been identified, which are well known special biomarkers for methanogenic bacteria. The primary depositional environment of coal rocks of the Liyazhuang coal mine is inclined to an oxidized one, which was against bacterial activity; therefore, the long chain acyclic isoprenoid alkanes identified in the coal sample of the Liyazhuang coal mine are traces from methanogenic bacteria developed in coalbeds after coalification. It is proposed that the abundant acyclic isoprenoid alkanes related to archaeobacteria, especially methanogenic bacteria in the coal sample of the Liyazhuang coal mine provide geochemical evidence for the secondary biogenic origin of the coalbed gas with carbon isotopic composition of methane ranging from -56.3‰ to -61.7‰ in this region.

**Key words** coalbed gas, secondary biogenic origin, acyclic isoprenoid alkanes, methanogenic bacteria, Qingshui basin