

文章编号: 1000-0550(2009)01-0180-06

烃源岩中 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾烷系列和 25-降藿烷系列的检出及其地质意义^①

王作栋^{1,2} 孟仟祥¹ 陶明信³ 王晓锋¹ 李中平¹ 徐永昌¹

(1 中国科学院地质与地球物理研究所 气体地球化学重点实验室 兰州 730000; 2 中国科学院研究生院 北京 100049
3 北京师范大学资源学院 地表过程与资源生态国家重点实验室 北京 100875)

摘要 沉积有机质中通常可检测到 C_{21} (孕甾烷)、 C_{22} (升孕甾烷)和 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷,但 C_{19} 、 C_{20} 和 $C_{23} \sim C_{26}$ 甾烷并不常见。在三塘湖盆地芦草沟组黑色页岩中检出了完整的 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾烷系列和 25-降藿烷系列。如此完整且丰度较高的此类化合物,尚无文献报道。这一新的资料可能蕴含着丰富的油气地球化学信息。初步认为这 2 个系列的化合物指示: 其古环境为干旱和咸化水体环境; 有机质以藻类和浮游生物等低等水生生物来源为主,在沉积初期遭受强烈的生物降解作用; 原始有机质与细菌降解的产物共存,成为生烃先质。

关键词 三塘湖盆地 烃源岩 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾烷 25-降藿烷 生物降解

第一作者简介 王作栋 男 1966 年出生 博士 地球化学 E-mail wangzuo_dong@163.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

甾萜类化合物是典型的生物标志化合物。因其结构稳定,抗生物降解能力强,故能在沉积物中得到较好的保存。该系列化合物作为沉积物的生物指纹,在指示沉积有机质母源、沉积环境和成熟度等方面为学术界所公认,被广泛应用于油气勘探研究。通常从沉积物和原油中可检测到 C_{21} (孕甾烷)、 C_{22} (升孕甾烷)和 $C_{27} \sim C_{29}$ 常规甾烷。本文在新疆三塘湖盆地芦草沟组黑色页岩中检出了不常见的 $C_{19} \sim C_{20}$ 及 $C_{23} \sim C_{26}$ 甾烷。在该样品中同时还检出了 $C_{26} \sim C_{29}$ 25-降藿烷系列。该系列化合物是有机质发生较强烈生物降解的标志。潘志清等^[1]在华北晋县凹陷下第三系盐湖相地层中检出以 m/z 218 为基峰的 $C_{20} \sim C_{26}$ 甾烷系列; Mao en Li 和 Chunqing Jiang^[2]在西加拿大沉积盆地上泥盆统密西西比阶黑色页岩中也检出 $C_{21} \sim C_{26}$ 正烷基孕甾烷和其三芳同系物。这些研究者认为,该系列化合物并不是常规甾烷在热作用下发生侧链开裂所形成的,而可能是在成岩作用早期,藻类等水生生物输入和生物降解的产物,其分布可能与十分特殊的沉积环境和母源有关。研究样品中高丰度 25-降藿烷系列、 8β (H)锥满烷和 8β (H)升锥满烷及 9-甲基菲(9MP)则是生物降解作用的证据。

本文根据三塘湖盆地芦草沟组黑色页岩中首次检出的 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾烷,结合 25-降藿烷和芳烃分布,探

讨源岩形成的古环境、母源及其微生物降解特征。

1 样品和实验方法

样品为采自新疆三塘湖盆地汉水泉凹陷跃进沟上二叠统芦草沟组的黑色页岩。芦草沟组岩系是三塘湖盆地的主力烃源岩,盆内 78% 的油气资源量来自该组烃源岩^[3]。研究样品的有机碳含量为 10.28%,氯仿沥青“A”含量为 0.33%,总烃含量为 437×10^{-6} ,生烃潜量为 11 mg/g 评价为好烃源岩,具有很好的生油生气潜力。

样品粉碎至 100 目以上,用氯仿索氏抽提 72 h 抽提物经柱色层(硅胶:氧化铝 = 3:1)分离,用石油醚洗脱饱和烃馏分,用二氯甲烷洗脱芳烃馏分,用甲醇洗脱极性馏分。

对饱和烃馏分进行了 GC/MS 分析,仪器及分析条件为:美国安捷伦科技有限公司产 6890N-GC/5973N-MSD 气相色谱-质谱联用仪,色谱进样口温度:260℃;载气:高纯氮;载气流量:1.2 mL/min;美国 J&W. HP-5(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)弹性石英毛细管柱;程序升温:80℃起始以每分钟 4℃升至 290℃,恒温 30 min;质谱离子源:EI 源;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃;离子源电离能:70 eV;质谱与色谱接口温度:280℃;谱库:美国 NIST02L。

①教育部科技重大项目(N0307007)和中国科学院“西部之光”人才培养计划地方在职博士项目资助。
收稿日期:2008-04-22 收修改稿日期:2008-05-27

2 结果与讨论

2.1 柱色层族组成及饱和烃组成特征

在样品可溶有机质的族组成中, 饱和烃的含量很低, 只有 10.39%, 而非烃含量高达 56.96%, 非烃馏分中检出丰富的脂肪酸和脂肪酸甲酯系列等含氧化合物。这说明烃源岩中的有机质未经历强的热作用过程, 还未发生强烈的脱羧基、脱羰基与脱羟基过程。即低的演化程度使其原始有机质的面貌得以较好地保存。

研究样品的饱和烃总离子流图 (图 1) 具有以下特点: 正构烷烃以 C_{24} 为主峰, 碳数分布范围为 $C_{13} \sim C_{33}$, Pr/Ph 为 1.07; 正构烷烃的 $\Sigma C_{22-} / \Sigma C_{23+}$ 值为 1.24 C_{28} 以上正构烷烃丰度急剧降低; 甾烷系列、藿烷系列及 25-降藿烷系列的丰度很高; 样品具高丰度

的 γ -蜡烷和 β -胡萝卜烷, γ -蜡烷 / $0.5C_{31}\alpha\beta 22(S+R)$ 值高达 5.16。在 $m/z 123$ 质量色谱图中检出丰富的 $8\beta(H)$ 锥满烷和 $8\beta(H)$ 升锥满烷。这表明: 样品沉积环境为弱还原的咸化湖相环境; 有机质以水生生物为主要母质输入类型; 成烃古环境细菌微生物发育, 有机质的生物降解严重。

2.2 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾烷系列的分布特征

在饱和烃 $m/z 217$ 质量色谱图 (图 2) 中, 发现除 C_{21} -孕甾烷、 C_{22} -升孕甾烷及 $C_{27} \sim C_{29}$ 常规甾烷具有高丰度外, 还检测到 $C_{19} \sim C_{20}$ 、 $C_{23} \sim C_{26}$ 甾烷类化合物且分子离子出现强的 $260 + 14n (n = 1 \sim 7)$ 跃迁, 除 C_{19} 雄甾烷以 $m/z 260$ 为基峰且有较高的 $m/z 203$ 峰外, 其余均以 $m/z 217$ 为基峰, 全部具有甾烷的基本骨架 (图 3)。Maowen Li 和 Chunqing Jiang (2001) 通过共注合成标样确认了 $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha(H)$ -孕甾烷和

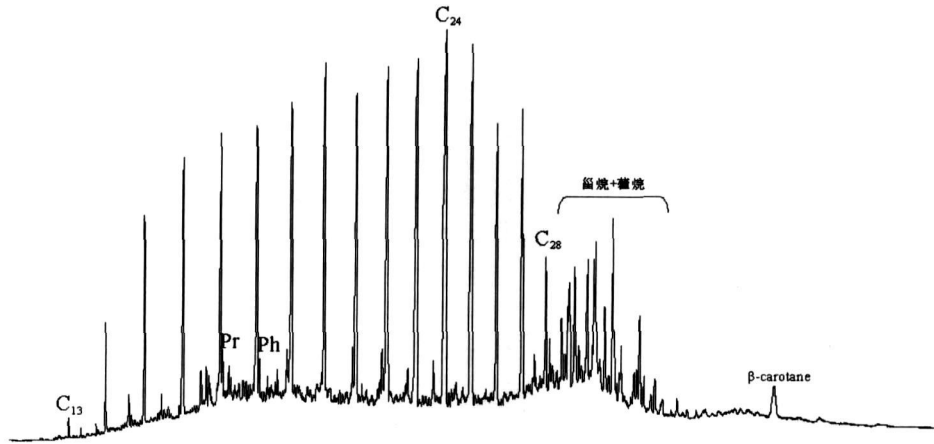


图 1 饱和烃总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatograms of the saturated hydrocarbon

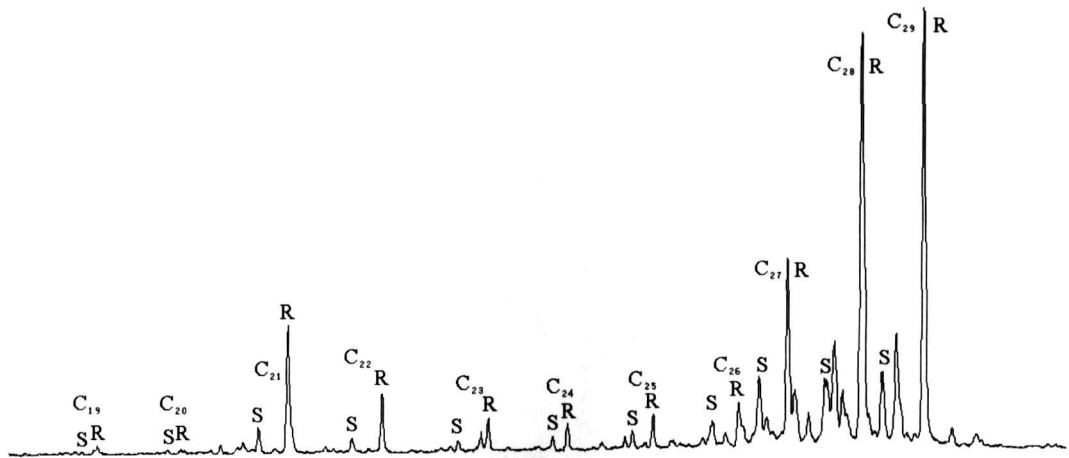
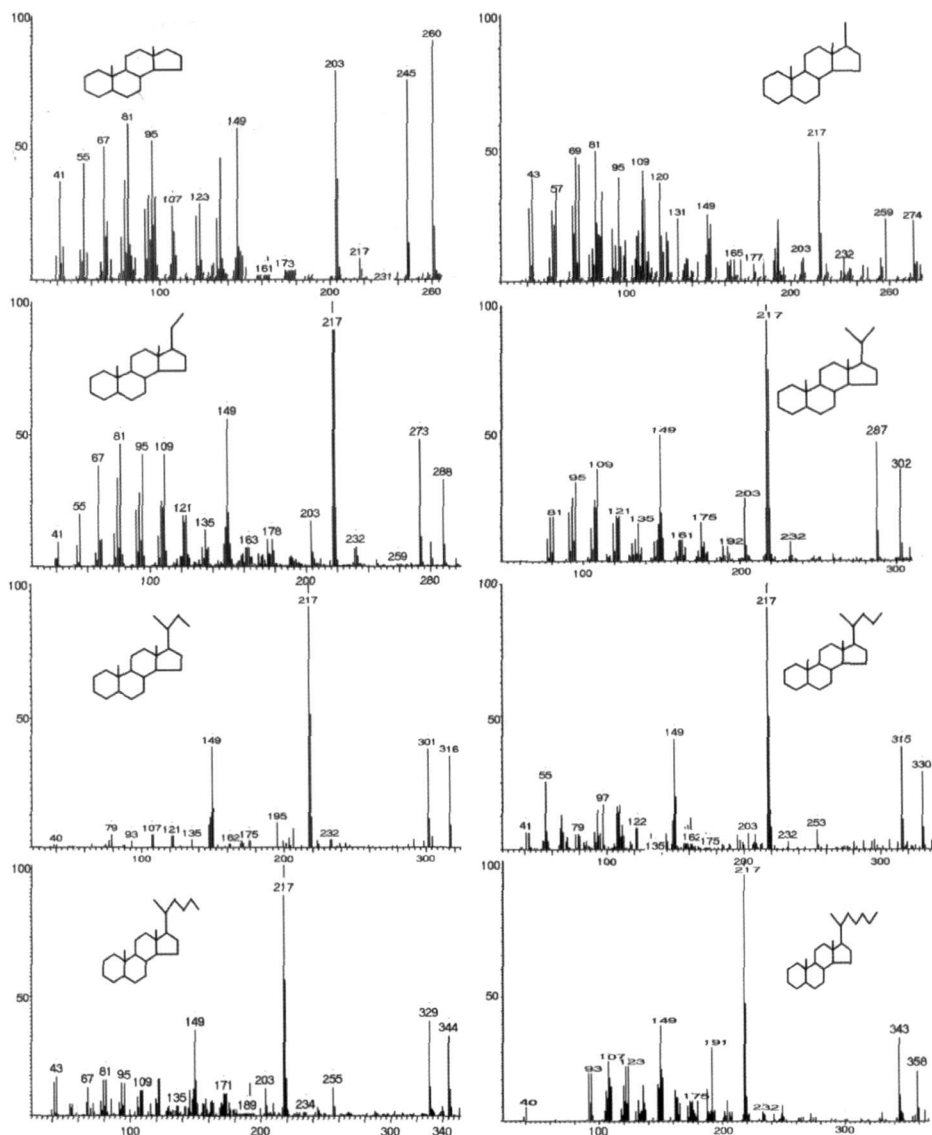


图 2 黑色泥岩饱和烃 $m/z 217$ 质量色谱图

Fig. 2 Saturated hydrocarbon $m/z 217$ mass chromatogram of the black mudstone

图 3 $C_{19} \sim C_{26}$ 甾烷类化合物质谱图Fig 3 Mass spectrogram of $C_{19} \sim C_{26}$ steranes

5 α , 14 α , 17 α (H)-升孕甾烷; Hobla等^[4]通过比较相似条件下的 GC保留时间确定了 C_{26} 甾烷的结构。从研究样品的保留时间和质谱碎片分析, 该系列化合物为完整的 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾烷系列; 除 $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷明显出现 5 α , 14 β , 17 β (H)-20S和 20R 构型外, $C_{19} \sim C_{26}$ 甾烷系列只检测到 5 α , 14 α , 17 α (H)-20R 和 5 α , 14 α , 17 α (H)-20S 构型, 且 20S 远低 20R; $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷的 5 α , 14 β , 17 β (H) 构型比 5 α , 14 α , 17 α (H) 构型的丰度低很多, 重排甾烷的丰度极低, 几乎检测不出。常规甾烷的分布表现为 $C_{29} \approx C_{28} > C_{27}$ 特点, C_{27} 和 C_{28} 甾烷来源于藻类等低等水生生物, C_{29} 甾烷来自陆源高等植物, $C_{27} \sim C_{29}$ 甾烷的分布形式表明有机质的输入

以水生生物为主, 亦有少量的陆源植物。在有机地球化学中常用甾烷的立体构型转化程度来表征样品的成熟度。样品的 $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/20(S+R)$ 、 $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$ 值分别为 0.13 和 0.23, 甾烷系列中生物构型占优势, 显示烃源岩成熟度较低。

2.3 细菌输入和生物降解

样品中丰富的 β -胡萝卜素, 通常认为是干旱气候条件下咸化湖相中藻类输入的标志^[5,6]。三塘湖黑色页岩样品的 $m/z 123$ 质量色谱图中检出丰富的 8 β (H) 锥满烷和升锥满烷, 其前驱物是微生物来源的锥满醇^[7], 表明有机质输入中存在微生物的贡献。样品的 R_o 值为 0.57%, 处于未熟阶段。而高丰度 25-

降藿烷系列(图 4)的检出是严重生物降解作用的结果^[8], 级别为严重降解^[9, 10]。Blanc P H 和 Connan J^[11]用统计方法研究了 25-降藿烷的起源与分布, 结果显示: 发生生物降解的烃源岩, 其 29DH/29H 和 29DH/30H 值在 0.2~0.3 之间(29DH 为 C_{29} -25-降藿烷, 29H 和 30H 分别指 C_{29} -30-降藿烷和 C_{30} 藿烷)。本文样品的此二值分别是 0.26 和 0.4, 故认为其中的 $C_{26} \sim C_{29}$ 25-降藿烷是 $C_{27} \sim C_{30}$ 藿烷的降解产物。但正构烷烃系列的完整保存又表明, 在有机质演化的中后期基本未发生生物降解作用。因此, 由 25-降藿烷系列所显示的严重生物降解作用应发生在有机质沉积的初期^[12], 并且细菌改造原始有机质对烃类物质的形成有一定的贡献。

Ahmad 等^[13]曾研究澳大利亚遭受生物降解的煤, 认为生物降解可以改变煤中烃类的组成, 并且指出, 在甲基菲的四个异构体中, 9-MP 抗微生物降解的能力强于 3-MP、2-MP 和 1-MP。上述认识与 Rowland 的实验室研究^[14]、Bayona 的生物降解实验结果^[15]及孟仟祥^[16]的研究结果相一致。样品的甲基菲异构体中, 9-MP 丰度远远高于其它三个甲基取代基位置不同的异构体(图 5), 9-MP/ Σ MP 值为 0.46 远大于未降解样品, 表明样品确实经历了较强烈的生物降解作用, 与前述细菌微生物作用下 25-降藿烷系列及锥满烷的形成相印证。

2.4 $C_{19} \sim C_{20}$ 和 $C_{23} \sim C_{26}$ 甾烷的形成

如前所述, 研究样品中检出极高的伽马蜡烷。很多研究者^[17-20]认为, 伽马蜡烷是超盐环境中细菌作用的产物。常用 γ -蜡烷/ $0.5C_{31}\alpha^{\beta}22(S+R)$ 值来衡量沉积水体的咸化程度, 比值越大, 沉积环境水体越咸。样品的 γ -蜡烷/ $0.5C_{31}\alpha^{\beta}22(S+R)$ 高达 5.16 显示沉积环境水体为咸水。25-降藿烷系列及前述相关参数、 $8^{\beta}(H)$ 锥满烷和升锥满烷和高的 9-MP/ Σ MP 值, 都是有机质经历微生物降解的表现。样品的芳烃和非烃馏分中检出了大量的直链饱和酮、内酯、直链一元饱和脂肪酸及其甲酯等含氧有机物。于德泉和吴毓林^[21]在研究藻类的生物组成时, 发现藻类物质能够产生甾类化合物及长链脂肪酸、脂肪酸甲酯和内酯类化合物。Fowler^[22]研究了加拿大 Wiltiston 盆地上奥陶统 Yeam an 组库克油页岩, 认为其极高的 T_{max} 是由于以粘球性藻为主的干酪根中高的脂肪族性质, 而不是高的成熟度。经测试, 样品的 T_{max} 高达 446°C, 可能有粘球形藻的影响。从这些证据推断, 该黑色页岩沉积环境的水体是分层的, 藻类和微

生物等低等水生生物降解的类脂物在形成后受到细菌的较强烈改造, 然后沉积下来。底层水为缺氧还原性条件, 需氧生物不能在这样的环境中生存而少生物扰动, 故这些脂类化合物在沉积后没有再受到细菌微生物的进一步作用^[23-25]。因此, 在这种沉积环境中, 低演化样品中 $C_{19} \sim C_{20}$ 和 $C_{23} \sim C_{26}$ 甾类化合物的形成, 显然不是热作用下 $C_{21} \sim C_{22}$ 和长链甾烷发生侧链断裂造成的, 可能是 $5,7,22$ -三烯- 3β -胆甾醇的衍生物, 也可能是沉积初期在细菌(脂肪分解菌)作用下, 有机质发生强烈的生物降解使甾类化合物发生侧链的逐渐断裂形成的, 或二者兼而有之。

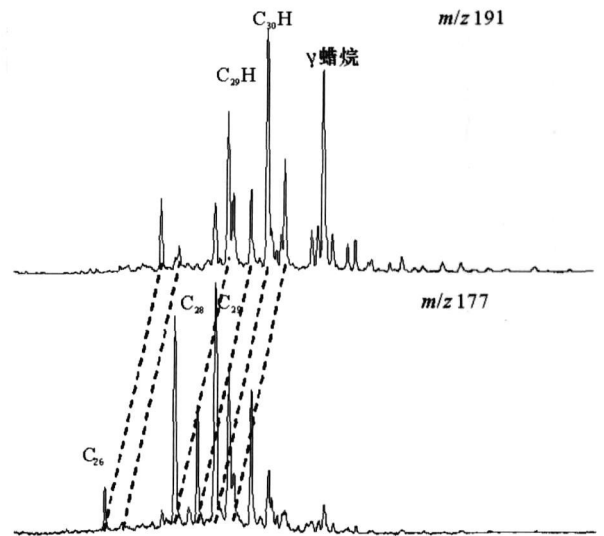


图 4 饱和烃甾烷($m/z 191$)和 25-降藿烷($m/z 177$)对照图

Fig. 4 Comparison diagram of hopane series ($m/z 191$) and 25-norhopane series ($m/z 177$)

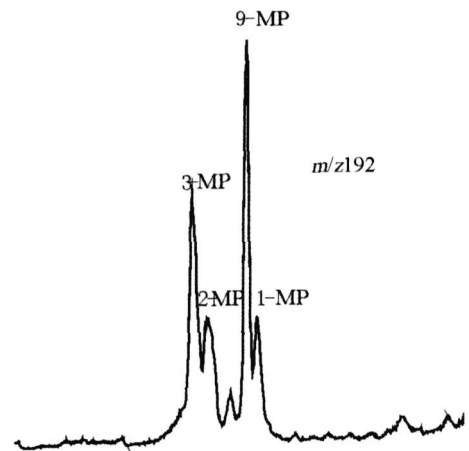


图 5 甲基菲($m/z 192$)对照图

Fig. 5 Comparison diagram methyl phenanthrene ($m/z 192$)

3 结论与认识

(1) 研究样品的氯仿沥青“A”族组成中, 非烃的含量很高, 饱和烃的含量较低, 芳烃的含量极低, 是未熟有机质的特征。

(2) 高丰度的 γ -蜡烷、较丰富的三环萜和饱和烃组成指示咸化水体中藻类和微生物对原始有机质有较大贡献。

(3) 25-降藿烷系列、 8β (H) 锥满烷、 $9\text{-MP}/\Sigma\text{MP}$ 值和 β -胡萝卜烷等显示样品曾经历过较强烈的微生物作用, 而完整系列正构烷烃的存在则表明这种生物降解作用发生在沉积初期。

(4) 未熟沉积有机质在咸化条件下, 细菌活动及其对原始有机质的改造, 对成烃母质的形成具有一定的贡献, 且可能是产生完整系列 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾烷的必要条件。因此, 完整的 $C_{19} \sim C_{29}$ 甾族系列化合物, 可作为判识咸化湖相和细菌微生物发育环境中形成的未熟烃源岩的系列特征生物标志物。

感谢 加拿大地质调查局卡尔加里分部黎茂稳教授提出了宝贵的意见, 特此表示衷心的感谢!

参考文献 (References)

- 潘志清, 黄第藩, 林壬子. 原油和生油岩中完整短链甾系列化合物 ($C_{20} \sim C_{26}$) 的发现及其意义 [J]. 沉积学报, 1991, 9(2): 106-113 [Pan Zhiming, Huang Difan, Lin Renzi. Identification of a complete series of short side chain ($C_{20} \sim C_{26}$) in crude oil and source rock and its geochemical significance [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1991, 9(2): 106-113]
- Maowen Li, Chunqing Jiang. Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part I: $C_{21} \sim C_{26}$ 20-n-alkylpregnanes and their triaromatic analogs as indicators for Upper Devonian/Mississippian epicontinental black shale derived oils [J]. Organic Geochemistry, 2001, 32: 667-675
- 栗维民, 梁浩. 三塘湖盆地上二叠统芦草沟组沉积环境 [J]. 新疆石油地质, 2001, 22(6): 497-498 [Li Weimin, Liang Hao. The sedimentary environment of Lucaogou Formation in Upper Permian in Santanghu Basin [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2001, 22(6): 497-498]
- Holba A G, Dzou L I P, Masterson W D, et al. Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum [J]. Organic Geochemistry, 1998, 29: 1269-1283
- Alexander R, Kagi R, Noble R. Identification of the bicyclic sesquiterpenes Dimerane and Eudesmane in petroleum [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1983a: 226-228
- Jiang Z, Fowler M G. Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 831-839
- Peters K E, Moldovan J M, Driscoll A R, et al. Origin of beauregite oil by co-sourcing from Devonian and Middle Jurassic source rocks, Inner

- Moray Firth, UK [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1989, 73: 454-471
- Peters K E, Moldovan J M. Effects of source thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum [J]. Organic Geochemistry, 1991, 17: 47-61
- Wenger L M, Isaksen G H. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 1277-92
- Peters K E. The Biomarker Guide [M]. Cambridge University Press, 2005: 660-662
- Blanc P H, Connan J. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study [J]. Organic Geochemistry, 1992, 18(6): 813-828
- 杜宏宇, 王铁冠, 胡剑梨, 等. 三塘湖盆地上二叠统烃源岩中的 25-降藿烷系列与微生物改造作用 [J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(1): 42-44 [Du Hongyu, Wang Tieguan, Hu Jianli, et al. 25-Norhopane in the source rock of Santanghu Basin and the function of microbe degradation [J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(1): 42-44]
- Manzur Ahmed J W, Smith S, Simon C George. Effects of biodegradation on Australian Permian coals [J]. Organic Geochemistry, 1999, 30: 1311-1322
- Rowland S J, Alexander R, Kagi R I, et al. Microbial degradation of aromatic components of crude oils: a comparison of laboratory and field observations [J]. Organic Geochemistry, 1986, 9: 153-161
- Bayona J M, Albaiges J, Solanas A M, et al. Selective aerobic degradation of methyl-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum by pure microbial cultures [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1986, 23: 289-303
- 孟仟祥, 房嫫, 徐永昌, 等. 柴达木盆地石炭系烃源岩和煤岩生物标志物特征及其地球化学意义 [J]. 沉积学报, 2004, 22(4): 730-736 [Meng Qianxiang, Fang Xuan, Xu Yongchang, et al. Biomarkers and geochemical significance of Carboniferous source rock and coals from Qaidam Basin [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2004, 22(4): 730-736]
- Klemm H D, Poralka K, Englert G, et al. Tetrahymanol from the phototrophic bacterium Rhodospirillum rubrum: first report of a gammacerane triterpane from a prokaryote [J]. Journal of General Microbiology, 1990, 136: 2551-3
- Moldovan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks [J]. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 1985, 69: 1255-68
- Fu J, Sheng G, Peng P, et al. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China [J]. Organic Geochemistry, 1986, 10: 13-22
- Ten Haven H I, Rullkötter J. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 2543-2548
- 于德泉, 吴毓林. 天然产物化学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 311-318, 357-358 [Yu Dequan, Wu Yulin. Advances in Natural Product Chemistry [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005

- 311-318 357-358]
- 22 Fowler M G. The influence of *Gleocapsomorpha prisca* on the organic geochemistry of oils and organic-rich rocks of Late Ordovician age from Canada [C] // Schilbowski M, Golubic S, Kimberley M M, *et al.*, eds. Early Organic Evolution: Implication for Mineral and Energy Resources. Springer-Verlag, Berlin, 1992: 336-56
- 23 Ridiger C L, Fowler M G, Brooks P W. The Lower Jurassic "Norwegian Member", Western Canada sedimentary basin [C] // Manning D, ed. Organic Geochemistry—Advances and Applications in Energy and the Natural Environment. Manchester University Press, 1991: 92-94
- 24 Mosle B, Bloch J D, Brooks P W, *et al.* Geochemical and petrological indicators of changes in the depositional environment for Cretaceous (Albian-Turonian) shales from the Western Canada Sedimentary Basin [C] // Øygaard K, ed. Organic Geochemistry—Poster Sessions from the 16th International Meeting on Organic Geochemistry. Stavanger Falch Hørtigtrykk, Oslo, 1993: 377-380
- 25 Osadetz K G, Brooks P W, Snowdon L R. Oil families and their sources in Canadian Williston Basin (southeastern Saskatchewan and southwestern Manitoba) [J]. *Bulletin of the Canadian Petroleum Geology*, 1992, 40: 254-273

Identification of $C_{19} \sim C_{29}$ Steranes and 25-norhopanes in Source Rock and Geological Significance

WANG Zuo-dong^{1,2} MENG Qian-xiang¹ TAO Ming-xin³

WANG Xiao-feng¹ LI Zhong-ping¹ XU Yong-chang¹

(1 Institute of Geology and Geophysics, Key Laboratory of Gas Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039;

3 State Key Laboratory of Earth Surface Processes and Resource Ecology, College of Resource Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Sterane series compounds such as C_{21} , C_{22} and $C_{27} \sim C_{29}$ can be usually detected in sediments, however C_{19} , C_{20} , $C_{23} \sim C_{26}$ steranes rarely occur in above geologic body. The $C_{19} \sim C_{29}$ sterane series and $C_{26} \sim C_{29}$ 25-norhopanes are detected of high abundance in black-shale sample from Lucaogou Formation, Santanghu Basin. Such abundant compounds contain much information in oil-gas geochemistry research, but until now, few research works have been carried out in the world. Based on our detail studies, a conclusion has been reached that the two series compounds can indicate arid and saline-lake environment, and the low hydrobiont of algae and plankton are well developed. The organic matters in sediments suffer severe biodegradation, and then the products of biodegradation and the original organic matter are preserved well and become into the precursor of hydrocarbons.

Key words Santanghu Basin, source rock, $C_{19} \sim C_{29}$ steranes, 25-norhopanes, biodegradation