科 学 通 报
第39卷 第1期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1994年1月

板桥凹陷泥岩与原油中藿烷类的分布型式*

王铁冠 候读杰
(江汉石油学院,江陵 434102)

关键词 藿烷、新藿烷(neohopane)、重排藿烷(diahopane)、莫烷

化石燃料和沉积物中,藿烷类是普遍存在的以原核生物(细菌与蓝细菌)生源标志物[1]. 1974年Ensminger等报道了以C_{30}藿烷为主峰的C_{17}—C_{35}(缺C_{28})藿烷类常规分布型式[2];以后Seifert和Moldowan从中鉴别出17α(H),21β(H)-和17β(M),21β(M)-藿烷以及17β(H),21β(H)-莫烷三种差向异构体系列,在常规分布型式中,以17α(H),21β(H)-藿烷系列为主[3]. 1991年Moldowan等[4]和Armanios等[5]又报道了17α(H)-重排藿烷和18α(H)-新藿烷(即T_s)两个结构异构体系列的鉴定结果,但在藿烷类常规分布型式中不占主导地位. 在某些特殊地质条件样品中,曾发现藿烷类的某些非常规分布型式[5]. 本文报道作者在黄骅坳陷板桥凹陷下第三系沙河街组泥岩与原油中,检测到的藿烷类分布型式,其中的异常分布型式是文献中从未报道的.

1 实验条件

岩样的氯仿抽提物与原油经柱色谱分离出饱和烃馏分,在Finnigan-Mat TSQ-45型GC/MS/MS/DS系统上作色谱-质谱分析. 色谱柱采用SE-54石英弹性毛细柱(30m×0.25mm i.d.). 使用氦载气. 升温程序:从100—200℃速率4℃/min,220—300℃速率2℃/min. 电子轰击源,离化电压70eV.

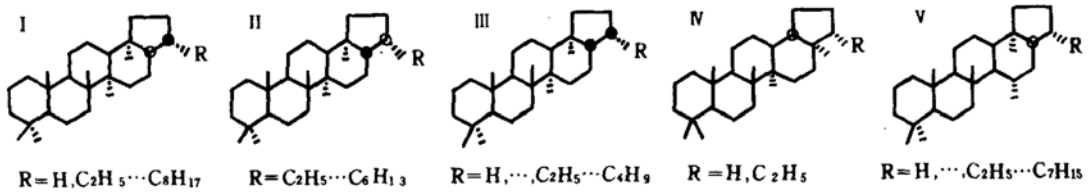
2 结果与讨论

2.1 化合物鉴定结果

共检测出五种藿烷类异构体同系列,如图1和表1所示.

上述藿烷类化合物一般以C_{27}—C_{35}(缺C_{28})αβ—藿烷系列为主,C_{29}—C_{31}莫烷系列次之. ββ—藿烷系列仅见于低成熟的沙一段上、中部泥岩中,丰度甚低. 新藿烷仅见$C_{27}T_s$和$C_{29}T_s$,并以$C_{29}T_s$的丰度相对较高;而重排藿烷系列可包含C_{27}—C_{34}(缺C_{28})同系物,也以C_{30}重排藿烷为主. 新藿烷和重排藿烷富集于沙三段泥岩和原油中(图2).

1993-04-06收稿,1993-09-10收修改稿.
* 国家"八五"科技攻关项目.



R=H,C_2H_5…C_8H_{17}　R=C_2H_5…C_6H_{13}　R=H,…,C_2H_5…C_4H_9　R=H,C_2H_5　R=H,…,C_2H_5…C_7H_{15}

图 1　本文检测的藿烷类结构式

I. 17α(H),21β(H)-藿烷系列(α β-藿烷)；　Ⅱ. 17β(H),21α(H)-莫烷系列(β α-莫烷)；　Ⅲ. 17β(H),21β(H)-藿烷系列(ββ-藿烷)；　Ⅳ. 18α(H)-新藿烷系列(T_s)；　Ⅴ. 17α(H)-重排藿烷系列.

表 1　板桥凹陷三萜烷类鉴定表

峰　号	分子式	分子量	化　合　物　名　称
1	$C_{27}H_{46}$	370	17α(H)-22,29,30-三降重排藿烷(?)
2	$C_{27}H_{46}$	370	18α(H)-22,29,30-三降新藿烷(C_{27} T_s)
3	$C_{30}H_{52}$	412	三萜烷
4	$C_{27}H_{46}$	370	17α(H)-22,29,30-三降藿烷(T_m)
5	$C_{27}H_{46}$	370	17β(H)-22,29,30-三降藿烷
6	$C_{29}H_{50}$	398	17α(H)-30-降重排藿烷
7	$C_{29}H_{50}$	398	17α(H),21β(H)-30-降藿烷
8	$C_{29}H_{50}$	398	18α(H)-30-降新藿烷(C_{29} T_s)
9	$C_{30}H_{52}$	412	17α(H)—重排藿烷
10	$C_{29}H_{50}$	398	17β(H),21α(H)-30-降莫烷
11	$C_{30}H_{52}$	412	18α(H)-奥利烷
12	$C_{30}H_{52}$	412	17α(H),21β(H)-藿烷
13	$C_{29}H_{50}$	398	17β(H),21β(H)-降藿烷
14a	$C_{30}H_{52}$	412	17β(H),21α(H)-莫烷
14b	$C_{31}H_{54}$	426	17α(H)-30-升重排藿烷
15	$C_{31}H_{54}$	426	17α(H)-30-升重排藿烷
16	$C_{31}H_{54}$	426	17α(H),21β(H)-30-升藿烷　22S
17	$C_{31}H_{54}$	426	17α(H),21β(H)-30-升藿烷　22R
18	$C_{30}H_{52}$	412	伽马蜡烷
19	$C_{31}H_{54}$	426	17β(H),21α(H)-30-升莫烷　22S
20	$C_{31}H_{54}$	426	17β(H),21α(H)-30-升莫烷　22R
21	$C_{32}H_{56}$	440	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷　22S
22	$C_{32}H_{56}$	440	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷　22R
23	$C_{32}H_{56}$	440	17β(H),21α(H)-30,31-二升莫烷
24a	$C_{33}H_{58}$	454	17α(H),21β(H)-30,31,32-三升藿烷　22S
24b	$C_{31}H_{54}$	426	17β(H),21β(H)-30-升藿烷
25	$C_{33}H_{58}$	454	17α(H),21β(H)-30,31,32-三升藿烷　22R
26	$C_{33}H_{58}$	454	17β(H),21α(H)-30,31,32-三升莫烷
27	$C_{34}H_{60}$	468	17α(H),21β(H)-30,31,32,33-四升藿烷　22S
28	$C_{34}H_{60}$	468	17α(H),21β(H)-30,31,32,33-四升藿烷　22R
29	$C_{35}H_{62}$	482	17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-五升藿烷　22S
30	$C_{35}H_{62}$	482	17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-五升藿烷　22R

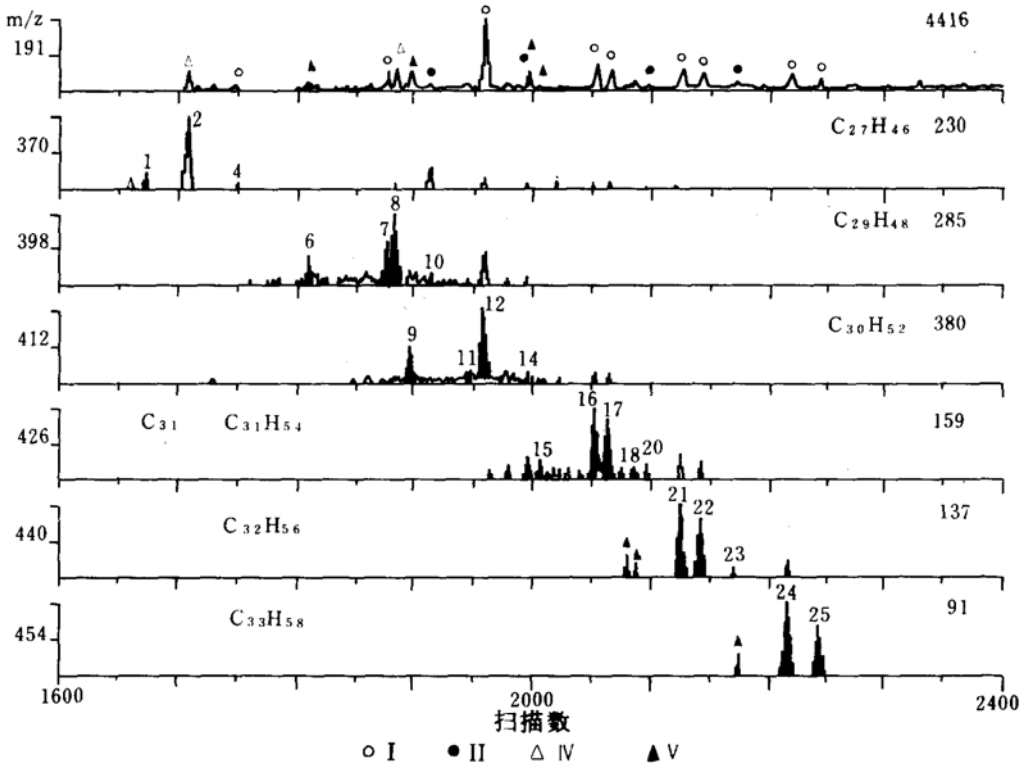


图 2　藿烷类质量色谱图(以板深 2 井,井深 3610.9m 泥岩为例)
I,II,IV,V 含意参见图 1,峰编号与表 1 相同

2.2　藿烷类分布型式

板桥凹陷泥岩与原油中,具有两种藿烷类分布型式. 沙一段泥岩与原油的藿烷类呈常规分布型式(图 3(a)),仅含有少量新藿烷和重排藿烷,可见微量 ββ-藿烷. 沙三段泥岩与原油中,藿烷类则以富含重排藿烷与新藿烷为特征,构成一种异常的藿烷类分布型式(图 2,3(b)),甚至少数样品中竟以 C_{30}重排藿烷为主峰(图 3(c)9 号峰),成为国内外文献中未报道过的特例.

2.3　地质意义探讨

众所周知,ββ-和 αβ-藿烷系列以及 βα-莫烷系列以蓝细菌和细菌中的 C_{35}细菌藿烷四醇为前身物[1]. Moldowan 等对 C_{27}、C_{29}和 C_{30}的 αβ-藿烷、新藿烷(缺 C_{30})和重排藿烷单体烃稳定碳同位素分析结果,$\delta^{13}C$ 值范围 −27.00——−27.99‰,偏差小于 1‰,证明其生源母质、生态环境与碳代谢循环过程上的相似性[4]. 重排藿烷系列与 αβ-藿烷系列碳数分布范围的一致性(图 2)表明,重排藿烷可能是细菌藿烷前身物的成岩重排反应产物,因此重排藿烷的富集不仅与细菌生源输入有关,而且可能与沉积-成岩阶段的介质环境条件相关. 新藿烷不具备 C_{30}^{+}同系物(图 2),看来其前身物不会是 C_{35}细菌藿烷四醇,而可能是细菌中常见的里白醇(diplopterol).

据作者研究,板桥凹陷生烃机制中细菌对陆源有机质的改造作用十分明显,原油及其主要烃源岩总烃馏分生源构成中,"微生物生源总量/高等植物生源总量"的比值高达 0.7—1.1. 因此,上述藿烷类的异常分布型式可能是这种细菌改造作用的明显标志.

由于板桥凹陷沙一段和沙三段生成的原油,藿烷类分别呈现出常规和异常分布型式,藿烷类分布型式可作为油源对比的依据,证实其油源自生自储性.

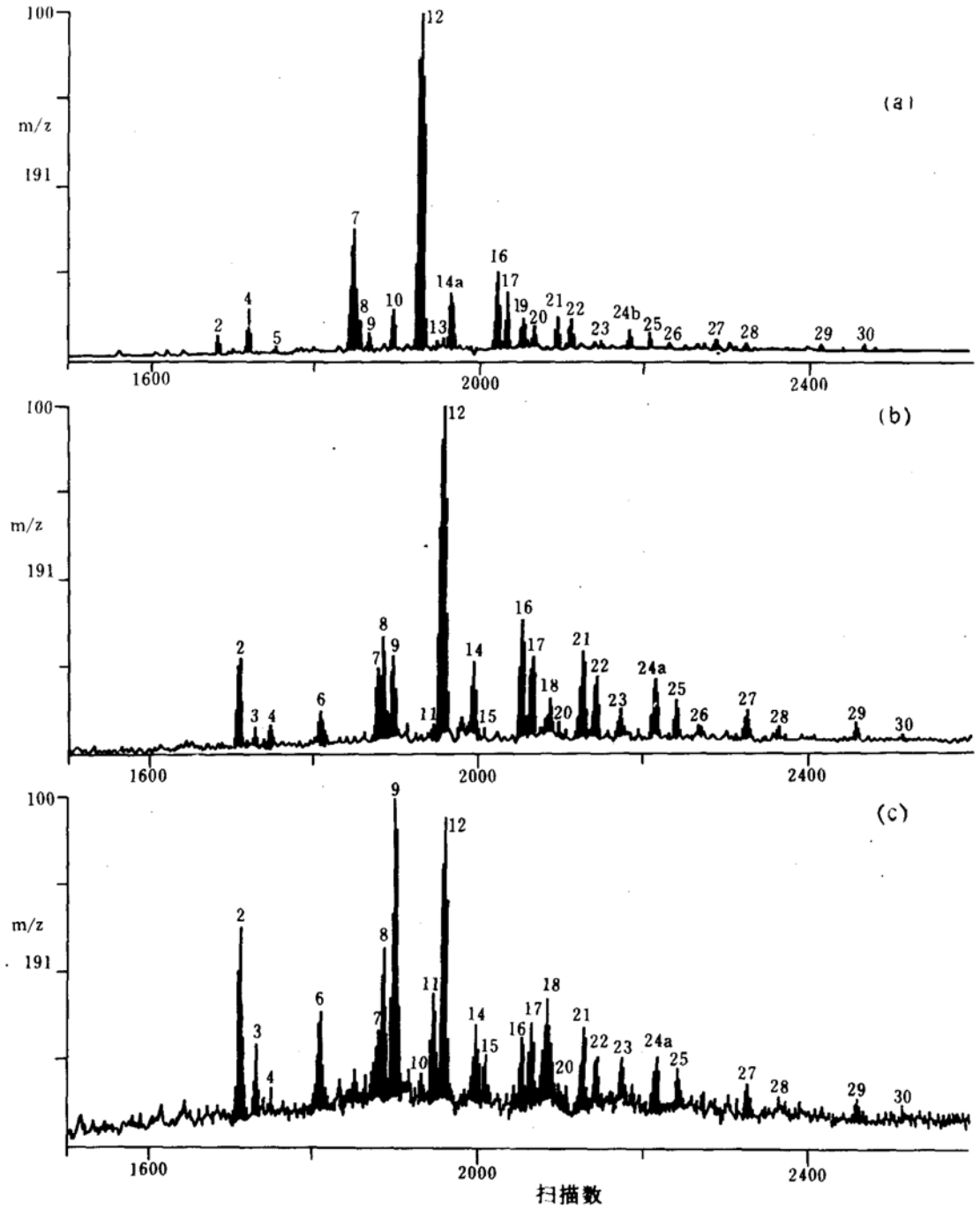


图 3 藿烷类质量色谱图

常规型式:(a)板 821 井沙一段上部泥岩(井深 2919m); 异常型式:(b)板深 2 井沙三段泥岩(井深 3610.9m),(c)板深 2 井沙三段泥岩(井深 3904.5m)

参 考 文 献

[1] Ourisson, G. *et al.*, *Trends Biochem. Science*, 1982, **7**: 236—239.

[2] Ensminger, A. *et al.*, *Advances in Organic Geochemistry*, Editions Technip, Paris. 1974, 245—260.

[3] Seifbert, W. K., Moldowan, J. M., *Advances in Organic Geochemistry*, Pergamon Press, London, 1980, 229—237.

[4] Moldowan, J. M. *et al.*, *Geochim. Gosmochim. Acta*, 1991, **55**(11): 3333—3353.

[5] Armanios, C. *et al.*, *Organic Geochemistry, Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*, Manchester University Press, 1991, 613—616.