中 国 科 学
1990 年 4 月　　B 辑　　第 4 期

原油、煤和沉积物中二环烷烃的地球化学意义

罗斌杰　王有孝　孟仟祥　杨醒华　李新宇　陈　宁*
（中国科学院兰州地质研究所，兰州 730000）

摘　要

用 GC-MS 技术分析了中国、新西兰和澳大利亚不同沉积环境形成的原油、岩石和煤样抽提物中的二环烷烃。这些样品普遍含有 C_{12}—C_{13} 二环烷烃和 C_{14}—C_{16} 二环倍半萜化合物，共检出 22 个谱峰。本文讨论了它们的构型、丰度和分布特征及其与沉积环境和热演化的相关性；根据二环烷烃和二环倍半萜烷烃与甾、萜烷的相对丰度、C_{12}—C_{14} 与 C_{15} 和 C_{16} 之间的相对丰度以及 DHR 值（补身烷与高补身烷的比值）可判识油气成因类型、形成环境、母源特征及成熟作用的程度。

关键词：二环倍半萜烷，二环烷烃，补身烷，高补身烷，油源岩

在生物标志化合物研究中，二环烷烃是一个十分薄弱的环节。Alexander 等[1,2]分析了原油和沉积物抽提物中的二环倍半萜烷，鉴定出了 4 种化合物，并认为具有补身烷（锥满烷）骨架类型的二环萜烷，是由藿烷类前身物在成岩过程中经生物改造作用形成的。傅家谟等[3]在苏桥残植煤的烷烃中检出了桉叶油烷和补身烷的各 2 个异构体。黄第藩等[1)]在柴达木第三系原油中检出了 C_{14}—C_{16} 的 11 个二环萜烷类化合物。到目前为止，还未见对二环倍半萜烷的地球化学意义进行系统报道和讨论。

我们系统研究了二环烷烃和二环倍半萜烷烃的组成、丰度分布以及其与原油形成的沉积环境和成熟度的关系。

一、样品与实验

在中国、新西兰、澳大利亚的 12 个沉积盆地中采集了不同时代的原油样 22 个。经地质、地球物理、地球化学等研究资料证实，中国原油形成的地质环境（即油源岩的沉积环境）有：淡水湖泊、微咸水湖泊、咸水湖泊及河湖沼泽等不同的类型。同时还采集了不同煤阶的煤样 6 个，岩样 7 个，近代沉积物（包括泥炭）2 个（表 1）。

近代沉积物样品经冷冻干燥处理。煤样、岩样粉碎后在 Soxhlet's 抽提器中用氯仿回流

本文 1989 年 1 月 28 日收到，1989 年 8 月 7 日收到修改稿。
* 兰州大学化学系应用有机化学实验室。
1）黄第藩、李晋超等，柴达木盆地第三系原油有机地球化学特征（待发表）。

表 1 样品分布

样品	地区		井号	样品类型	层位*	井深(m)	R_o
1	中国	准噶尔盆地	新深1	轻质原油	E		
2		陕甘宁盆地	庆参井	原油	T_3y		
3			探1井	轻质原油	P		
4			岭128井	原油	T_3y		
5				煤	J		0.50
6			岭96井	泥岩	T_3		
7			解 II-674		T_3		
8		酒西盆地	鸭503井	原油	K_1x	2984.2—3027.7	
9			鸭308井		N		
10			西参1井	岩	K	3819—3821	
11					K	3569—3572	
12		准噶尔盆地	红沟煤矿	炭质泥岩	J_1		
13				长焰煤	J_2x		0.60
14				肥气煤			0.80
15				肥焦煤			1.25
16				焦煤			1.53
17		河南鹤壁煤矿		瘦煤	P_1		1.76
18		松辽盆地	金17	原油	K	1746—1752	
19		江汉盆地	广2井		E		
20			王3-2井		E		
21			广3-10井		E		
22		中原盆地	濮39井		E		
23		柴达木盆地	深17井		E	1918.4—1926	
24			中14井		J_2		
25			中11井		N_2	549.2	
26			中8井		N_2	358.5	
27			中6井		N_2	137.9	
28			石220井	泥岩	Tr		
29			石深3井		Tr		
30		民和盆地		原油	J_3x		
31		琼崖	13-1	轻质油	E_2	3308—3490	

表 1(续)

样品	地区	井号	样品类型	层位*	井深 (m)	R_o
32	北部湾	福 5	原油	E		
33	澳大利亚 Cooper Basin	Eromanga 6,7		J_{1+2}		
34	新西兰 Waiotapu	新 10 号		Q_{1+2}		
35	新西兰 Mani	4 油田		K-P		
36	中国 南沙海域	平 20	现代沉积	Q		
37	中国 甘肃甘南		沼泽泥炭	Q		

* 原油储层层位

表 2　二环烷烃和二环倍半萜烷鉴定表

峰号	分子式	分子量	基峰	名称		结构式*	参考文献
1	$C_{12}H_{22}$	166	95	二环烷烃	二甲基全氢萘		[4],[5]
2	$C_{12}H_{22}$	166	151				
3	$C_{13}H_{24}$	180	165		三甲基全氢萘		
4	$C_{13}H_{24}$	180	165				
5	$C_{14}H_{26}$	194	179	二环倍半萜烷	四甲基全氢萘		[6],[7]
6	$C_{14}H_{26}$	194	179				
7	$C_{14}H_{26}$	194	179				
8	$C_{14}H_{26}$	194	179				
9	$C_{14}H_{26}$	194	179				
10	$C_{15}H_{28}$	208	193		五甲基全氢萘		[3],[8]
*	$C_{15}H_{28}$	208	109		桉叶油烷		[1],[3],[8]
11	$C_{15}H_{28}$	208	193		五甲基全氢萘		[3],[7—10]
12	$C_{15}H_{28}$	208	193				
13	$C_{15}H_{28}$	208	193				
14	$C_{15}H_{28}$	208	193				

表 2(续)

峰号	分子式	分子量	基峰	名 称	结构式*	参考文献
15	$C_{15}H_{28}$	208	123	8β(H) 补身烷		[1],[6],[9]
16	$C_{15}H_{28}$	208	123	五甲基全氢萘		[8],[9]
17	$C_{15}H_{28}$	208	123			
18	$C_{16}H_{30}$	222	193	乙基,四甲基全氢萘		[6—8]
19	$C_{16}H_{30}$	222	193			
20	$C_{16}H_{30}$	222	123	8β(H) 高补身烷		[1],[6]
21	$C_{16}H_{30}$	222	123	乙基,四甲基全氢萘		[6—8]
★	$C_{13}H_{24}$	180	137	三甲基二环烷烃		

* 结构式是由已报道的已知结构及实验所得的质谱图解析结果.

48h，可将有机质部分溶解，其油样在氧化铝硅胶柱上 (1:4) 用正己烷 (100—150ml) 冲洗得到饱和烃馏分，然后进行 GC-MS 分析鉴定.

仪器：美国 HP5988A 四极矩质谱仪、5890A 气相色谱仪、弹性石英毛细管柱 (SE54: 50m × 0.32mm). 气化室温度：300℃. EI 离子源，离子源温度：250℃；电离能：70eV；载气：高纯氦；气相色谱程序升温：80—200℃(每分钟 6℃)、200—300℃ (每分钟 3℃)，恒温 30min. 在 GC-MS 分析中，采用了色谱无分流进样和质谱选择离子监测 (SIM) 技术，这样可以提高灵敏度.

二、结果与讨论

所研究的 37 个原油、煤和岩样的抽提物饱和烃馏分，在 m/z 123 质量色谱图上均发现有较丰富的二环烷烃(图 1). 经质谱鉴定与资料分析，共检出 5 种 22 个化合物(图 2 和表 2). 它们的碳数是 $C_{12}H_{22}$(M166)，$C_{13}H_{24}$(M180)，$C_{14}H_{26}$(M194)，$C_{15}H_{28}$(M208)，$C_{16}H_{30}$(M222). 在总离子流图上，它们分别在同碳数的正构烷烃之前流出.

分析表明，原油、煤和岩样中，二环烷烃普遍存在，但分布特征有很大差异，成有规律性的变化.

1. 组成与丰度

原油中二环烷烃与甾烷、藿烷在 m/z 123 质量色谱图中的相对丰度有 4 种分布类型： I

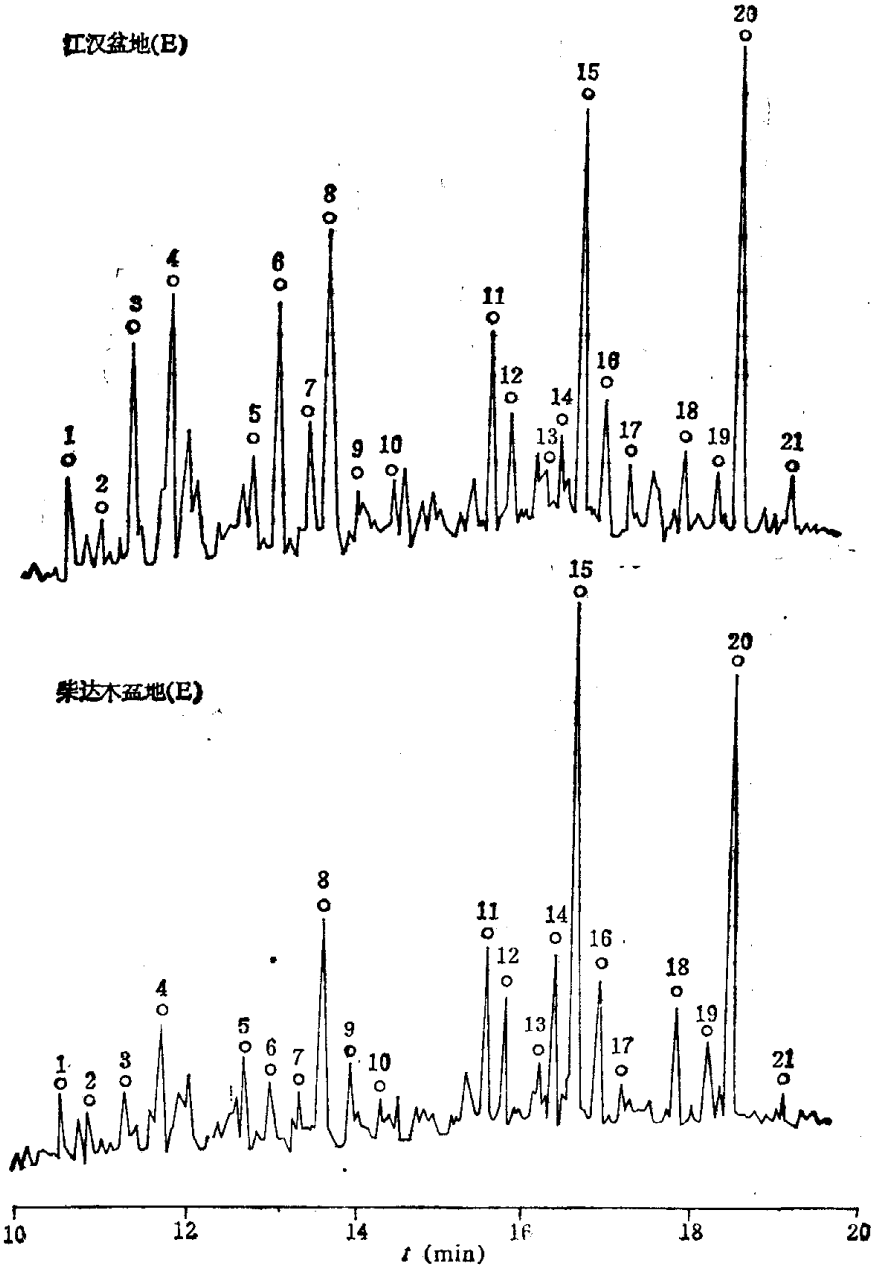

图 1　m/z 123 质量色谱图

型，有丰富的二环烷烃和二环倍半萜烷，而甾烷和藿烷很少(图 3, I). 我国北部湾福山凹陷、琼南盆地第三系的原油以及澳大利亚侏罗系的原油属此类型，它们形成于滨海沼泽和湖沼环境. IV 型有丰富的甾烷和藿烷，而二环烷烃和二环倍半萜烷烃很少(图 3, IV). 江汉盆地、柴达木盆地的原油属此类型，形成于咸水-盐湖环境. II 型和 III 型为过渡型，二环烷烃、二环倍半萜烷、甾烷和藿烷都较丰富. 在 II 型中，二环烷烃和二环倍半萜烷烃的相对丰度大于甾烷和藿烷(图 3, II). 如柴达木盆地侏罗系、大庆侏罗-白垩系和民和盆地侏罗系的原油，形成于淡水、微咸水湖沼环境. III 型，则是二环烷烃和二环倍半萜烷烃相对丰度小于甾烷和藿烷. 如陕甘宁盆地三叠系、酒西盆地白垩系原油，形成于淡水、微咸水湖相环境(图 3, III).

C_{15} 和 C_{16} 二环倍半萜烷烃各峰的相对丰度，一般以高补身烷和补身烷的相对丰度最高. C_{12} 和 C_{13} 二环烷烃的丰度都不很高，分布特征也不很明显. C_{14} 的 5 个谱峰分布有两种类型：

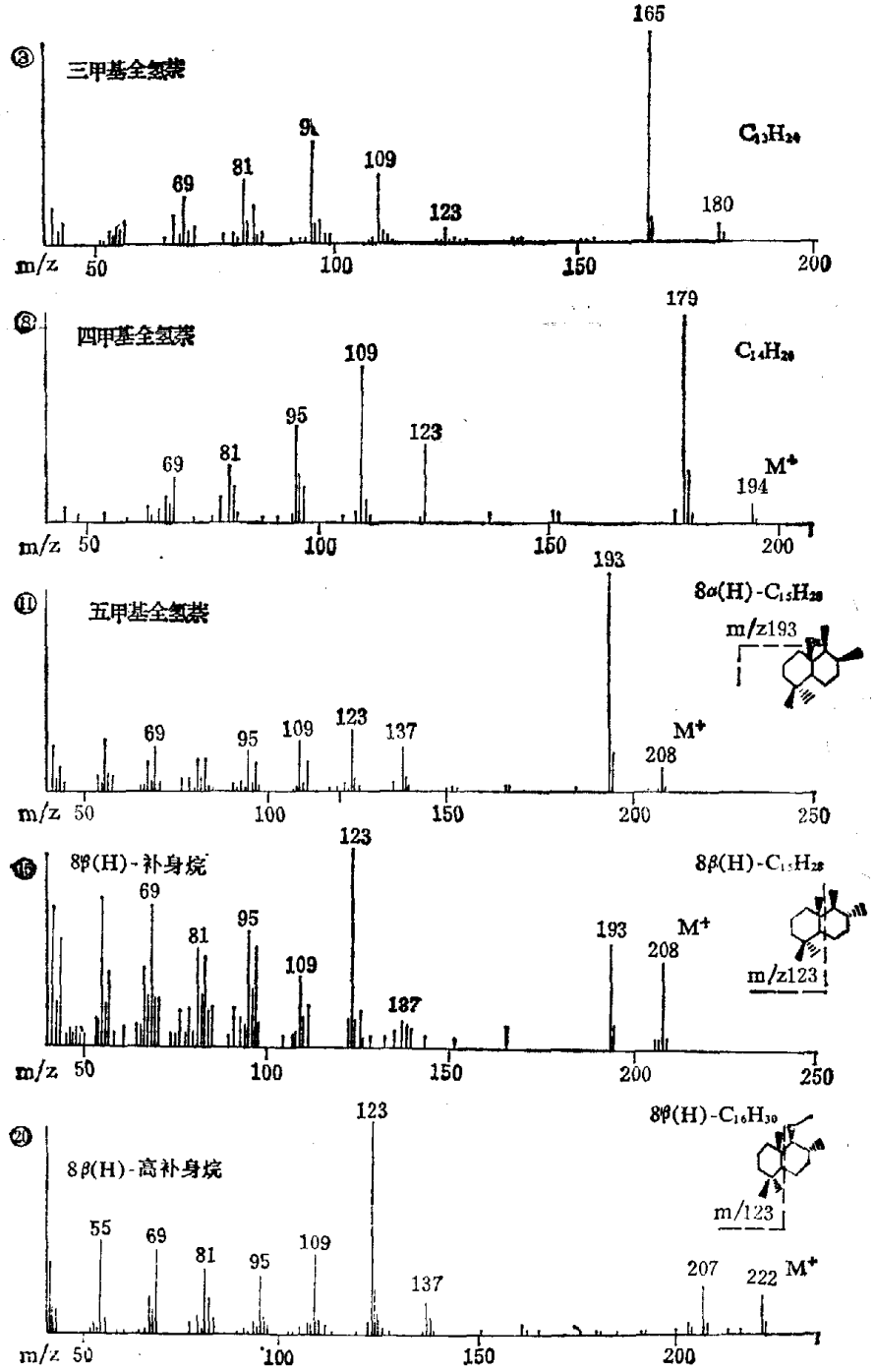

图 2 二环烷烃和二环倍半萜烷质谱图

(峰号参看图 1)

第一种以 8 号峰为高峰，8 号峰与 9 号峰比值大于 1．它包括了江汉、柴达木、中原等第三系原油，为咸水-盐湖环境形成的原油．酒西白垩系微咸水原油，也属于这种类型；第二种类型，以 9 号峰为最高峰，8 号峰与 9 号峰比值小于 1．如陕甘宁、柴达木盆地侏罗系、大庆白垩系原油及北部湾第三系原油，形成于淡水湖泊和湖沼环境．

C_{15} 二环倍半萜烷烃在原油、煤和岩样中均较丰富．已鉴定出 9 个化合物，其中紧邻 C_{14} 的 10 号峰，除北部湾原油中丰度很大，东濮原油中也有一定丰度外，一般丰度都不高．分布在 11

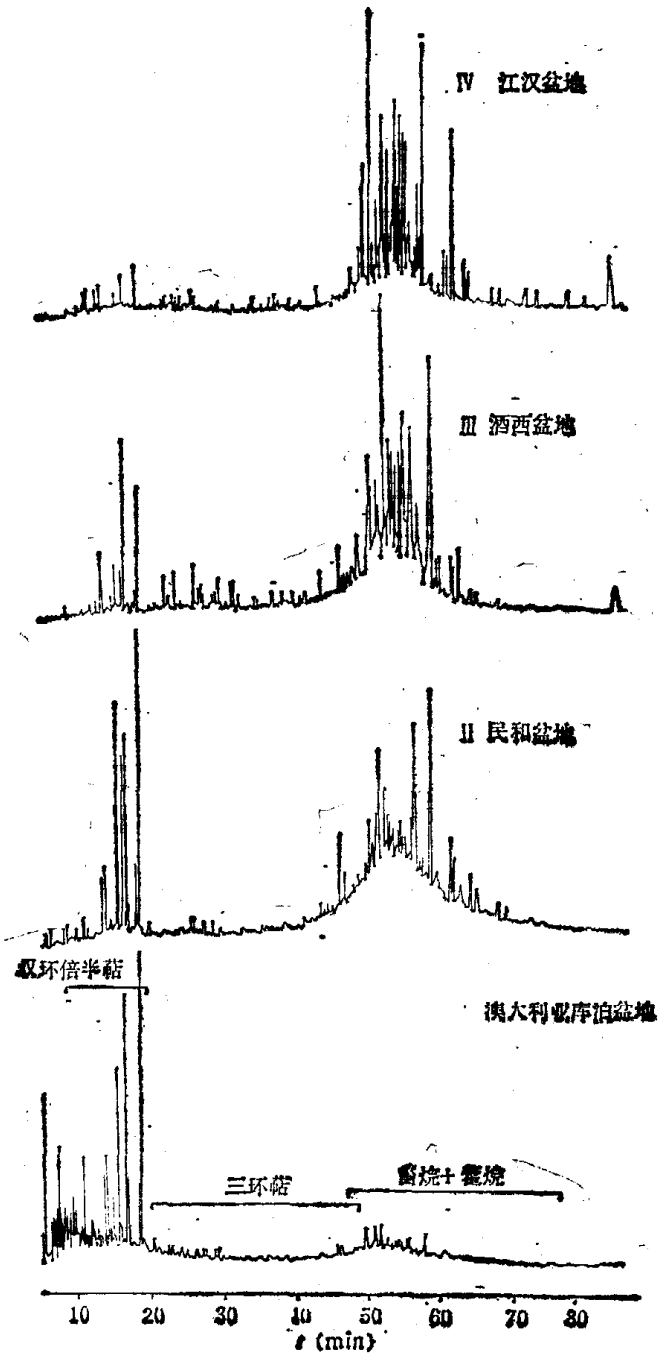

图 3　m/z 123 质量色谱图

号峰前的桉叶油烷也只在北部湾及东濮原油中发现有较大的丰度(图 4 和表 2)。

2. 分布特征

从原油的 C_{15} 和 C_{16} 二环倍半萜烷烃在 m/z 123 质量色谱图上的分布特征可以明显看出：在 13 个二环倍半萜烷烃化合物中，一般以 4，4，8，9，10-五甲基全氢萘 (11 号峰)、补身烷 (15 号峰)和高补身烷 (20 号峰)的丰度最大．从这 3 种化合物的相对丰度来看，以高补身烷为主峰的有我国的大庆、酒西盆地白垩系的原油、陕甘宁盆地侏罗系原油、柴达木盆地、江汉盆地第三系原油以及新西兰和澳大利亚的原油，包括了沼泽、淡水、微咸水湖泊和盐湖等各类

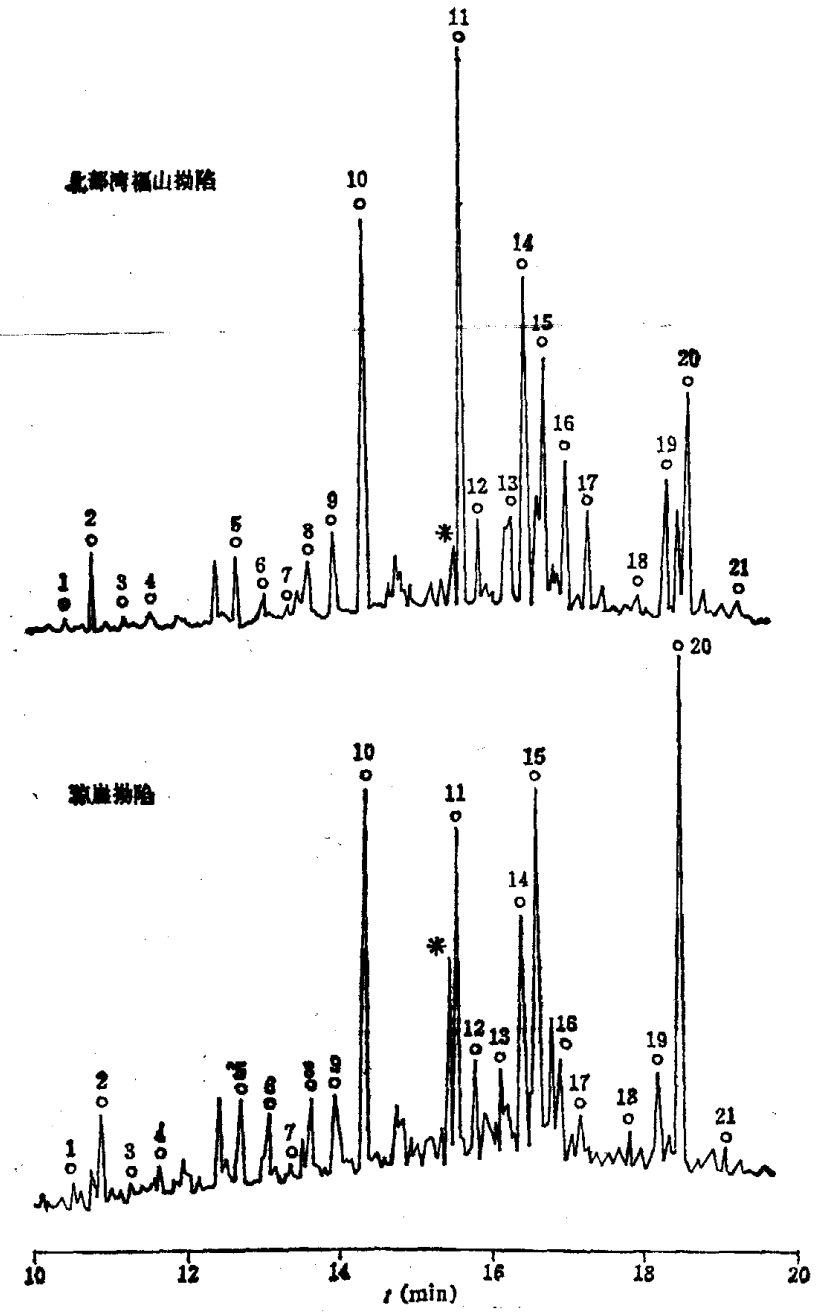

图 4 m/z 123 质量色谱图

成油环境的原油.

个别样品以 4, 4, 8, 9, 10-五甲基全氢萘 (11 号峰) 为主峰,如陕甘宁盆地二叠系原油.

此外, 少部分样品以补身烷 (15 号峰)为主峰, 如酒西盆地白垩系、柴达木盆地第三系原油.

3. 指相意义

在不同沉积环境的油源岩所形成的原油中, 二环烷烃分布有较大差异. 原油中双环烷烃的相对丰度及分布特征,可以作为指相的标志, 据此可划分沼泽、淡水微咸水湖相和咸水湖相形成的原油. 在环境演变中,其分布特征成有规律性的变化.

二环烷烃在湖泊、沼泽环境中丰度最高,从沼泽-湖泊向淡水-微咸水湖泊及咸水湖泊环境

演化时，二环烷烃和二环倍半萜烷的相对丰度降低，甾烷和藿烷的相对丰度增高（图 3），但咸水环境形成的原油的二环烷烃中 C_{12}—C_{14} 相对丰度较大。在 C_{12}—C_{14} 和 C_{15} 及 C_{16} 组份三角图上，淡水环境形成的原油与咸水环境形成的原油分布在不同的区间；淡水、微咸水环境下形成的原油偏向于 C_{15} 方向，而咸水环境形成的原油略向 C_{12}—C_{14} 的方向偏移(图5)。处于 I 和 II 类型之间的两个原油形成于海陆交互相。

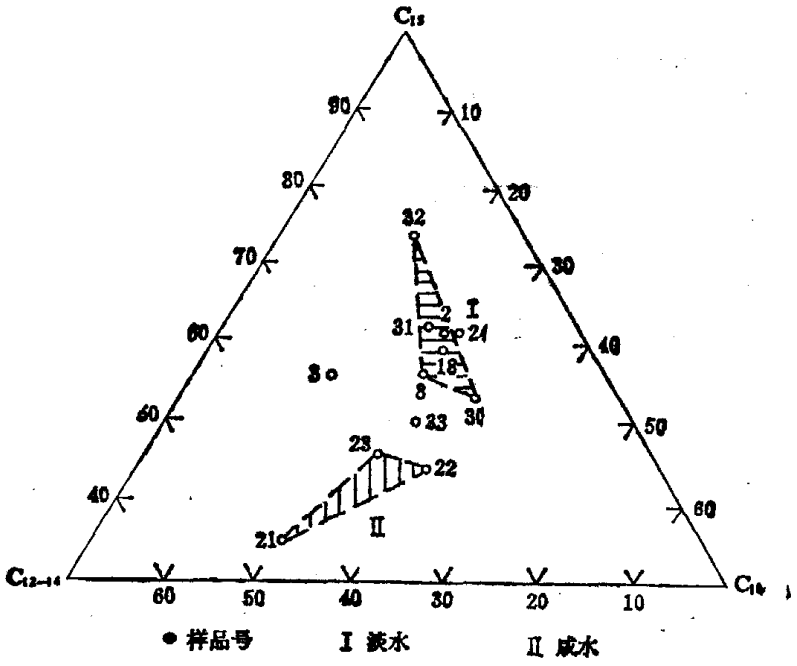

图 5　二环烷烃组份三角图

（C_{12-14} 表示 C_{12-14} 双环烷烃，　C_{15} 表示 C_{15} 双环倍半萜，　C_{16} 表示 C_{16} 藿环倍半萜；样品号参看表 1）

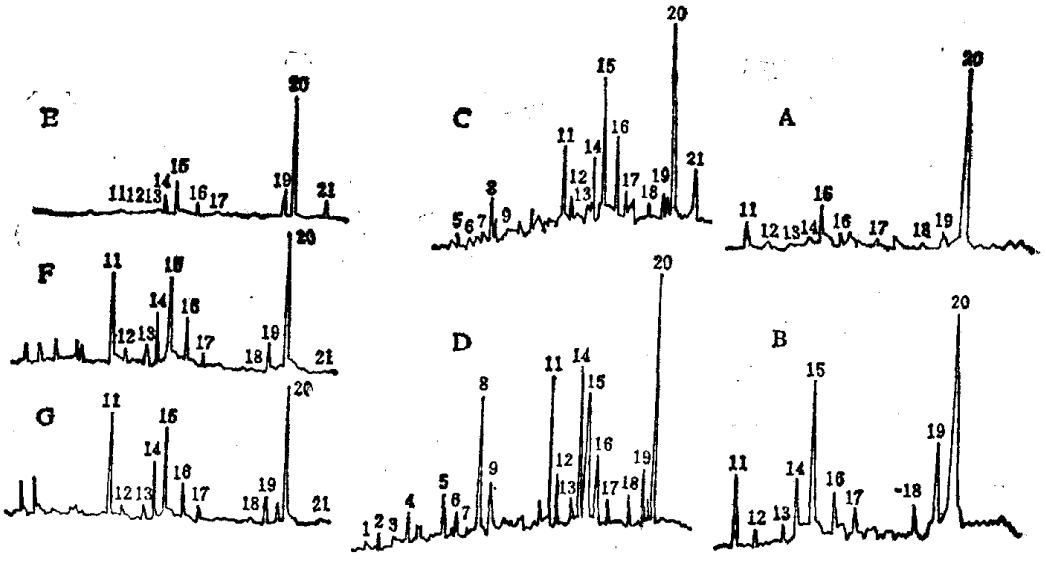

图 6　二环烷烃 m/z 123 质量色谱图

（A——中国准噶尔盆地的泥岩(J)，　B——中国准噶尔盆地的原油(储层层位 E)，C——中国柴达木盆地的岩石 (E)，　D——中国柴达木盆地的原油，E——新西兰 Waiotapu 地区的低成熟原油，　F——新西兰 Mani 油田的原油，G——澳大利亚库泊盆地的原油）

4. 热演化趋势

在岩样中，高补身烷的丰度是补身烷的 1—3 倍以上. 研究表明，从岩石到原油，从低成成熟原油到成熟原油，二环倍半萜烷烃的 4，4，8，9，10-五甲基全氢萘 (11 号峰)和补身烷 (15 号峰)的相对丰度在增加 (图 6).

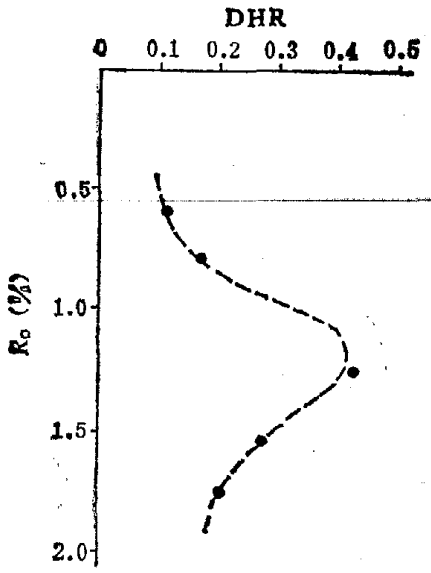

图 7 DHR 和 R_o 关系图

在不同煤阶 (R_o = 0.60—1.76) 煤样抽提物的二环倍半萜烷烃中，补身烷与高补身烷比值 (DHR) 和 R_o 的关系图显示出：R_o 在 1.25 之前，随 R_o 值增高，DHR 值逐渐增高. R_o = 1.25 时，DHR 值达到最高值，R_o 值再增加时，DHR 值反而逐渐下降(图 7). 可见二环倍半萜烷烃的分布特征可以反映有机质的演化趋势. DHR 值可以作为判识有机质成熟演化的指标. 图 8 为不同煤样二环倍半萜烷 m/z 123 质量色谱图.

5. 关于母质来源

关于二环烷烃的母质来源，有不同的见解. 一般认为是甾类和三萜类化合物的降解产物[6] 或主要是高等植物中三萜类的热解产物，与五环三萜烷来源有关[11]. 也有认为可能来自芒柄花根烷类型的四环萜烷以及陆生植物的三环化合物[4,6]，或者有更复杂的前驱. 特别是由高等植物的三萜烯或乳胶，树脂中的 β-香树精热解而成[6,8]. 而 8β(H)-补身烷更可能来源于细菌[1,2].

研究表明，二环烷烃类在各种环境形成的原油、岩石及煤中广泛存在，其组成随着成岩过程的热演化发生有规律的变化. 表明某些增长的组份与热解形成有关. 在 m/z 123 质量色谱图上，甾烷和藿烷类与二环烷烃的分布具消长关系，这主要不是演化裂解所致，而是与形成环境有关，即它的形成取决于母质来源及其沉积环境，并受早期演化的控制. 在淡水和沼泽环境下形成的原油中，它相对富集. 因此，它可能与陆源或水生植物的关系更为密切.

另外，在青海湖现代沉积物中，也检测出了 C_{14}—C_{16} 系列的二环倍半萜烷化合物. 显然，它可能与低等水生生物中某些相似骨架的母质或细菌作用有关.

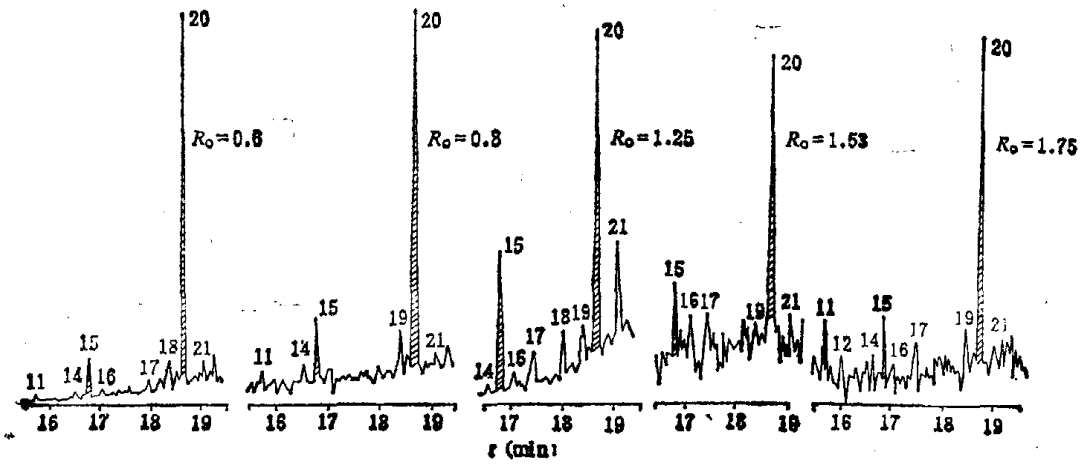

图 8 不同煤阶煤中二环烷烃 m/z 123 质量色谱图

6. 结构讨论

图 2 给出了 C_{13}—C_{16} 有关峰的质谱图及部分分子的构型. 我们以 $C_{15}H_{28}$(M208) 为例，讨论二环倍半萜烷烃的构型以及不同构型的分子在质谱离子源内受电子束轰击时可能的裂解方式.

在 $C_{15}H_{28}$ 二环倍半萜烷同分异构体中，分别检出了 m/z 123 和 m/z 193 为基峰的两大类异构体(见图 2 中的⑪和⑮). 可以认为，这是由于分子内部存在着空间效应和键能效应，它们同时影响着一个分子在质谱离子源内受到电子束轰击时的裂解方式. 当分子内甲种效应起主导作用时，作为这种效应产生的结果，该分子就会在离子源内发生甲种方式的裂解. 如: 8β(H)-补身烷，它的 8 位 H 处于 β 位，因此，8 位上的甲基则为 α 位，这时处于同一平面上的只有 4 位和 10 位两个 β 甲基，电子云密度较小，空间阻力不大，不易脱甲基. 此时，C_{5-6} 和 C_{9-10} 键，因极性较大而脆弱易断，于是该分子键能效应占了主导作用. 当该分子在离子源内受电子束轰击时，便以断裂 C_{5-6} 和 C_{9-10} 键为主要碎片，即产生 m/z 123 基峰.

而在 4, 4, 8, 9, 10-五甲基全氢萘中，它的 8 位 H 处于 α 位，8 位甲基则处于 β 位. 这时，它有 4 位、8 位、10 位 3 个 β 甲基处于同一平面内，电子云密度增大，空间阻力起主导作用，处于中间位置的 10 位 β 甲基极易失去[9]. 因而，该分子在质谱离子源内受电子束轰击时，以脱去 10 位甲基为主要裂解碎片，即产生 m/z 193 基峰. 此时，因键能效应不起主导作用，断裂 C_{5-6} 和 C_{9-10} 键的几率较小，产生的 m/z 123 碎片离子丰度较低(图 9 和图 2). 其它碳数的二环萜烷也有相似的构型及裂解方式. C_{12} 和 C_{13} 由于甲基取代基减少，空间效应降低，键能效应起主导作用，所以，断裂碎片主要是由 C_{5-6} 和 C_{9-10} 断裂产生.

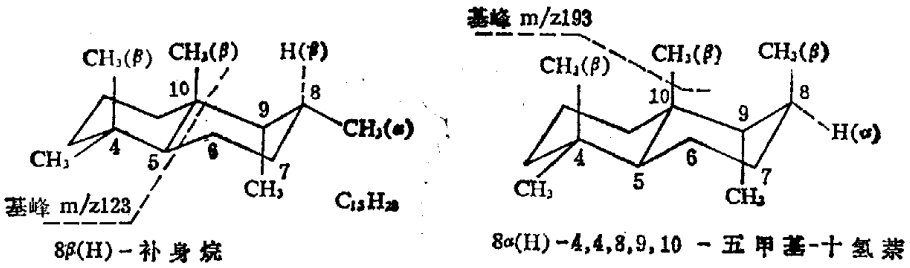

图 9　不同的 $C_{15}H_{28}$ 双环倍半萜烷的立体结构分子产生可能不同的裂解方式示意图

在研究中，还在个别样品中，检出了基峰为 m/z 137，分子离子峰 M^+180 的二环烷烃化合物.

在所研究样品中，检出的二环烷烃化合物，一般以 4, 4, 8, 9, 10-五甲基全氢萘 (11 号峰)、补身烷 (15 号峰)、高补身烷 (20 号峰)的丰度最大为特征.

三、结　论

1. 在不同环境形成的原油中，均检出了 C_{12}—C_{16} 二环烷烃的多种异构体;

2. 二环烷烃广泛分布于古代不同沉积环境形成的煤、沉积岩和原油中，并在现代海洋和湖泊沉积物中也存在，说明它有多种母质来源;

3. 二环烷烃的分布特征与环境密切相关. 在咸水湖泊形成的原油中，其总量相对减少，但它的 C_{12}—C_{14} 化合物的相对丰度比在淡水湖泊和湖沼形成的大，而湖沼环境形成的原油中，

二环烷烃的总量较大;

4. 二环烷烃组份分布特征随成岩过程的热演化而有规律性的变化，这取决于不同碳数的二环倍半萜烷烃及其同分异构体的稳定性，也与环境有关，即不同环境的原油在热演化方面具有一定的差异性;

5. 二环烷烃是一类重要的生物标志物，可作为原油形成环境划分的依据，提供母质来源及成熟作用的信息.

参 考 文 献

[1] Alexander, R., Kagi, R. I. & Noble, R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 226—228.

[2] Alexander, R. et al., *Org. Geochem.*, 6(1984), 63—70.

[3] 傅家谟、盛国英、刘德汉，中国科学院地球化学开放实验室年报，贵州人民出版社，1986，42—48.

[4] Philp, R. P., *Fossil Fuel Biomarkers, Applications and Spectra Elsevier*, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1985, 123—128.

[5] 洪山海，光谱分析方法在有机化学上的应用，科学出版社，1980，232 -345.

[6] Alders, D. E. & Robinson, W. E., *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 35(1971), 661—678.

[7] Philp, R. P. et al., *ibid.*, 45(1981), 1173—1180.

[8] Rullkotter, J. & Wendisch, D., *ibid.*, 46(1982), 1545—1553.

[9] Rohinton, A. et al., *Org. Geochem.*, 11(1987), 151—156.

[10] Richardson, J. S. & Miller, D. E., *Anal. Chem.*, 54(1982), 765—768.

[11] Bendoraits, J. G., in *Advances in Organic Geochemistry* (Eds. Tissot, B. & Bienner, T.), Techniq, Paris, 1974, 209—224.