中国科学(B 辑)
第25卷 第11期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1995年11月

黔西水城藻煤的生物标志物组合*

王铁冠 盛国英 陈军红 傅家谟
(石油大学地球科学系,北京 102200) (中国科学院广州地球化学研究所,广州 510640)

摘要 水城藻煤饱和烃馏分具有微生物和高等植物混合生源特征. C_{21}^- 正烷烃、三环萜烷、甾烷、单甲基支链烷烃、非植烷系列的类异戊二烯链烷烃、补身烷系列、四环萜烷和藿烷类等微生物生源产物约占全馏分 52.4%,高等植物生源的烃类包括 C_{22}^+ 正烷烃和某些倍半萜类,共占 32.2%;光自养生物叶绿素生源的植烷系列占 7.0%.

关键词 藻煤 生物标志物组合 甲基三环萜烷 甲基四环萜烷

相对量化的生物标志物组合可以较全面反映沉积有机质的化学组成与生源构成特征[1]. 作者从黔西水城大河边矿上二叠统乐平组第18煤层下部藻煤夹层中,发现甲基三环萜烷和甲基四环萜烷两个新的生物标志物系列[2]. 本文试图进一步剖析该藻煤饱和烃馏分的生物标志物组合与生源构成.

1 实验方法

缩分120目藻煤碎样25 g,用 CH_2Cl_2 抽提后,经柱色谱分离出饱和烃馏分,在菲尼根TSQ-45型色谱-质谱系统上作GC-MS分析. 采用SE-54毛细柱(3×10^4 mm×0.25 mm, i.d.),程序升温 65~135℃,速率 25℃/min,135~300℃,速率 2℃/min,作全扫描分析,使用氦载气,电离电压 70 eV.

使用INCOC系统定量软件,在RIC上作全馏分化含物相对定量处理,按峰面积计算生物标志物组合与生源构成比率[1].

2 生物标志物组合

水城藻煤饱和烃馏分包括无环链烷烃、倍半萜烷类、三环萜烷与四环萜烷、三萜烷类等成分,各类化合物的宏观分布如图1所示.

2.1 无环链烷烃类

直链烷烃约占饱和烃馏分80%,其中以正烷烃为主,主峰 n-C_{22},C_{21}^-/C_{22}^+ 值0.74,CPI和OPE值依次为1.2和1.1,标志中等成熟度. C_{21}^- 正烷烃占全馏分27.0%,反映藻类和细菌生源输入;C_{22}^+ 正烷烃则占30.8%,标志高等植物蜡的贡献[3]. 其次含相当数量的类异戊二烯烷烃,

1994-08-30收稿,1995-03-11收修改稿
* 中国科学院有机地球化学国家重点实验室资助项目

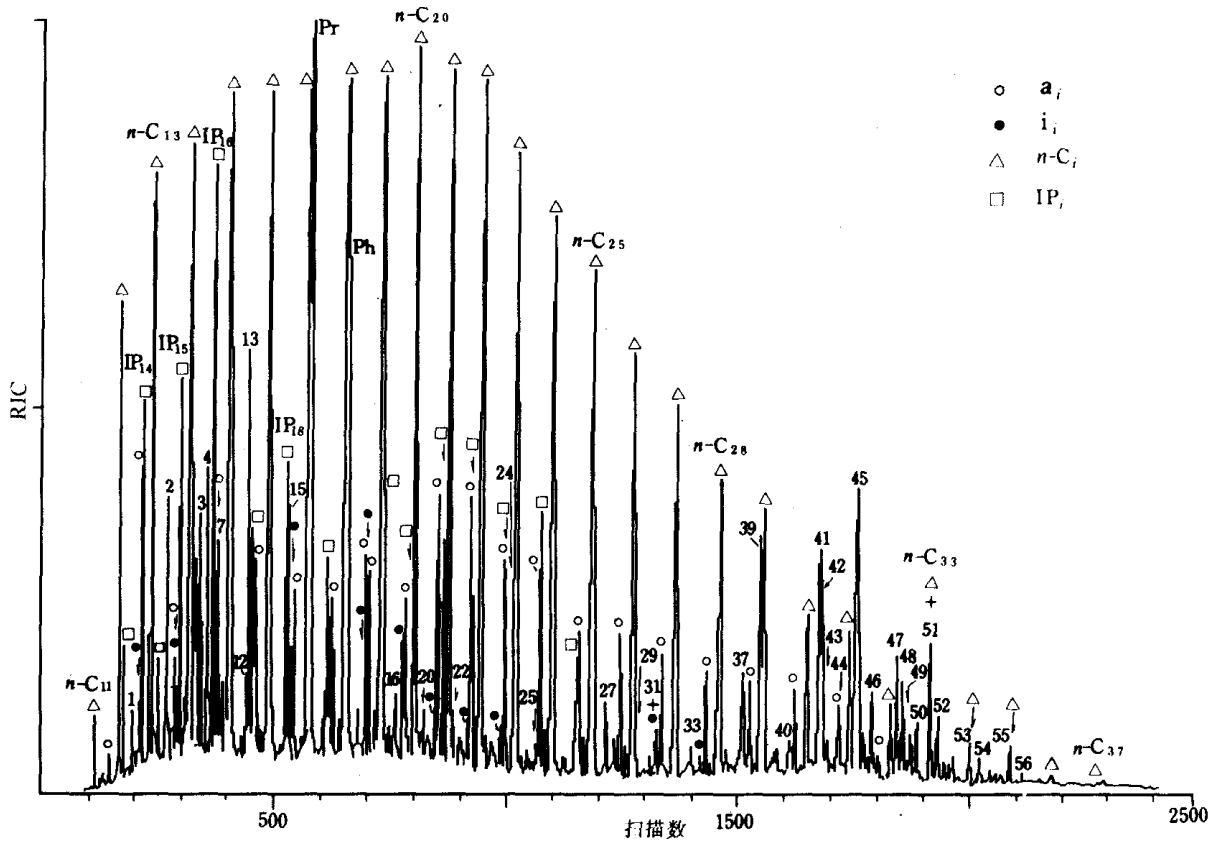

图 1 饱和烃馏分 RIC 图

n-C_i—— 正烷烃, IP_i—— 类异戊二烯烷烃, i_i—— 异构烷烃, a_i—— 反异构烷烃; 其中下标 i 表示化合物的碳数. 数字 1,……,56 指示环烷烃化合物编号, 化合物名称见表 1

IP_{13}-IP_{20} 植烷系列占全馏分 7.0%, 代表各种光自养生物叶绿素的生源输入[4], 且呈现姥鲛烷优势. 姥植比 1.5, 指示弱还原的沉积 - 成岩环境(图 1); IP_{21}^{+} 长链类异戊二烯烷烃及其降解产物占 5.5%, 应属古细菌或细菌生源产物[5].

饱和烃中还具有相对较丰富 的反异构、异构和其他单甲基支链烷烃, 含量分别为 5.1%, 2.3% 和 1.6%. 前两个系列较完整从 C_{11} 至 C_{32}, 不具任何奇或偶碳优势, 可能属细菌蜡产物[6].

2.2 倍半萜类

按照生源差别区分为两组. 一组为按叶油烷(图 2 和表 1 No.5[7])、雪松烯和长叶烯(表 1[7]), 合计含量可占全馏分 1.4%, 均属高等植物生源产物. 另一组由细菌生源的补身烷系列组成, 包括 $C_{15}8\alpha$(H)- 和 8β(H)- 补身烷、3 个重排补身烷、C_{16} 甲基补身烷、8β(H)- 升补身烷与其异构体以及 C_{17} 甲基升补身烷(表 1 和图 3 中依次为 No.3, 6 ~ 12 和 14[9]), 含计含量 1.3%.

2.3 三环萜烷系列与四环萜烷系列

这两个系列含量很低(分别占 0.7% 和 0.3%), 却颇具特色. C_{19}—C_{25}(缺 C_{22})三环萜烷系列, 质谱基峰 m/z191, 主峰 C_{19} 同系物(表 1 和图 3中 No.18, 20, 22, 24 ~ 26), 兼具一个质谱基峰 m/z123 的 C_{19} 异构体.(No.17), 均可能属于某些微生物细胞膜成分规则六异戊二烯醇

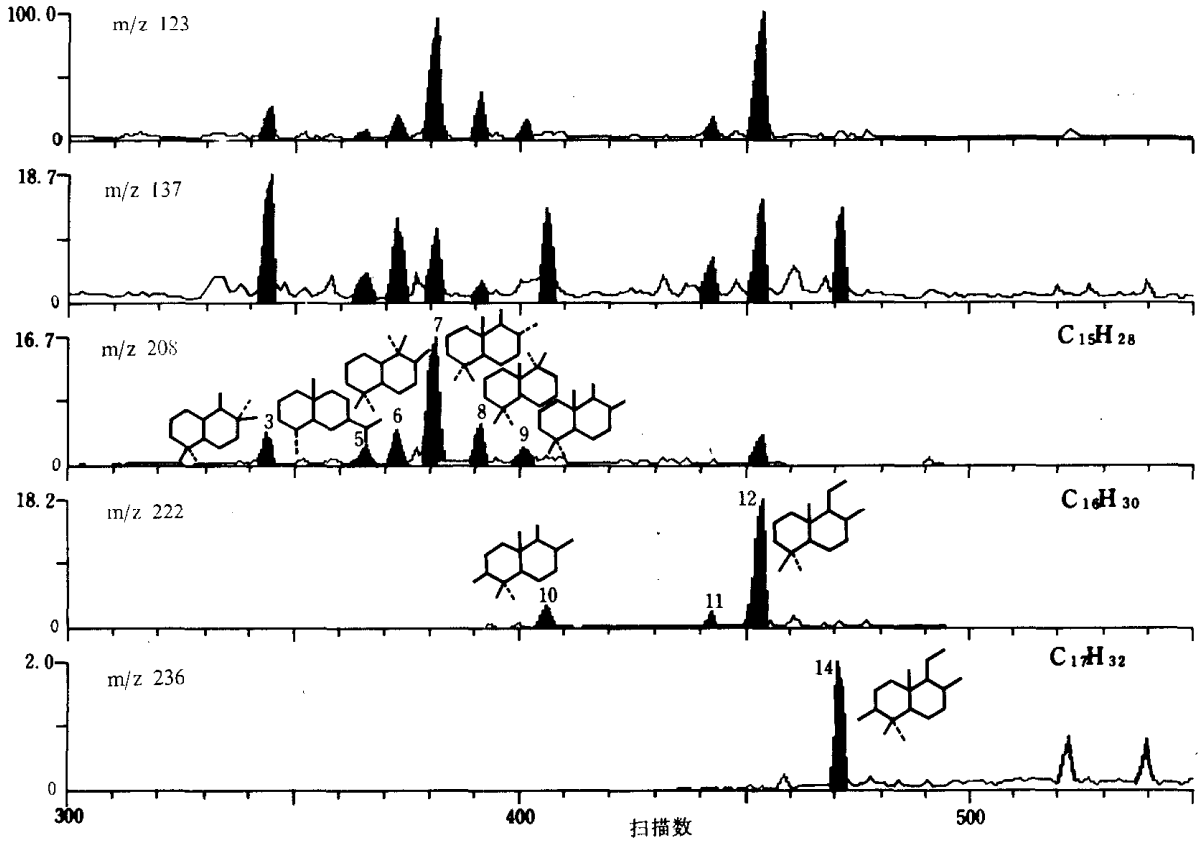

图 2　倍半萜类质量色谱图

化合物编号同表 1 和图 1

表 1　水城藻煤饱和烃馏分中检测的环状结构生物标志物

峰编号[a)]	化　合　物　名　称	成分	分子量	质谱基峰
1	C_6- 环己烷	$C_{12}H_{24}$	168	83
2	C_7- 环己烷	$C_{13}H_{26}$	182	83
*[b)]	长叶烯	$C_{15}H_{24}$	204	161
*	雪松烯	$C_{15}H_{24}$	204	119
3	重排补身烷(4, 4, 8, 8, 9- 五甲基萘烷)	$C_{15}H_{28}$	208	193
4	C_8- 环己烷	$C_{14}H_{28}$	196	83
5	4β(H)- 桉叶油烷	$C_{15}H_{28}$	208	109
6	重排补身烷(4, 4, 8, 9, 9- 五甲基萘烷)	$C_{15}H_{28}$	208	97,193
7	8β(H)- 补身烷	$C_{15}H_{28}$	208	123
8	重排补身烷(4, 4, 9, 9 10- 五甲基萘烷)	$C_{15}H_{28}$	208	123
9	8α(H)- 补身烷	$C_{15}H_{28}$	208	123
10	甲基补身烷	$C_{16}H_{30}$	222	137
11	升补身烷的异构体	$C_{16}H_{30}$	222	123
12	8β(H)- 升补身烷	$C_{16}H_{30}$	222	123
13	C_9- 环己烷	$C_{15}H_{30}$	210	83
14	甲基升补身烷	$C_{17}H_{32}$	236	137
15	C_{10}- 环已烷	$C_{16}H_{32}$	224	83
16	C_{12}- 甲基环己烷	$C_{19}H_{38}$	266	97

表1(续)

峰编号[a]	化合物名称	成分	分子量	质谱基峰
17	C_{19}三环萜烷(异构体)	$C_{19}H_{34}$	262	123
18	C_{19}三环萜烷	$C_{19}H_{34}$	262	191
19	C_{20}甲基三环萜烷	$C_{20}H_{36}$	276	205
20	C_{20}三环萜烷	$C_{20}H_{36}$	276	191
21	C_{21}甲基三环萜烷	$C_{21}H_{38}$	290	205
22	C_{21}三环萜烷	$C_{21}H_{38}$	290	191
23	C_{22}甲基三环萜烷	$C_{22}H_{40}$	304	205
*	5α(H), 14β(H), 17β(H)-孕甾烷	$C_{21}H_{36}$	288	218
24	C_{23}三环萜烷	$C_{23}H_{42}$	318	191
25	C_{24}三环萜烷	$C_{24}H_{44}$	332	191
26	C_{25}三环萜烷	$C_{25}H_{46}$	346	191
27	C_{24}四环萜烷	$C_{24}H_{42}$	330	191
28	C_{25}甲基四环萜烷	$C_{25}H_{44}$	344	205
29	C_{25}四环萜烷	$C_{25}H_{44}$	344	191
30	C_{26}甲基四环萜烷	$C_{26}H_{46}$	358	205
31	C_{27}8,14-断藿烷	$C_{27}H_{48}$	372	123
32	C_{27}8,14-断藿烷	$C_{27}H_{48}$	372	123
33	C_{26}四环萜烷	$C_{26}H_{46}$	358	191
34	C_{27}甲基四环萜烷	$C_{27}H_{48}$	372	205
35	C_{29}8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400	123
36	C_{29}8,14-断藿烷	$C_{29}H_{52}$	400	123
37	C_{27} 18α(H)-22, 29, 30-三降藿烷($C_{27}T_S$)	$C_{27}H_{46}$	370	191
38	C_{30}8, 14-断藿烷	$C_{30}H_{54}$	414	123
39a	C_{30}8, 14-断藿烷	$C_{30}H_{54}$	414	123
39b	C_{27} 17α(H)-22, 29, 30-三降藿烷(T_m)	$C_{27}H_{46}$	370	191
40	C_{29} 5α(H),14α(H),17α(H)-甾烷	$C_{29}H_{52}$	400	217
41	C_{29} 17α(H), 21β(H)-30-降藿烷	$C_{29}H_{50}$	398	191
42	C_{29} 18α(H)-30-降新藿烷($C_{29}T_S$)	$C_{29}H_{50}$	398	191
43	C_{30}重排藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	191
44	C_{29}17β(H),21α(H)-30-降莫烷	$C_{29}H_{50}$	398	191
45	C_{30}17α(H),21β(H)-藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	191
46	C_{30}17β(H),21α(H)-莫烷	$C_{30}H_{52}$	412	191
47	C_{31}17α(H),21β(H)-升藿烷 22S	$C_{31}H_{54}$	426	191
48	C_{31}17α(H),21β(H)-升藿烷 22R	$C_{31}H_{54}$	426	191
49	C_{31}17β(H),21α(H)-升莫烷 22S	$C_{31}H_{54}$	426	191
50	C_{31}17β(H),21α(H)-升莫烷 22R	$C_{31}H_{54}$	426	191
51	C_{32}17α(H),21β(H)-二升藿烷 22S	$C_{52}H_{56}$	440	191
52	C_{32}17α(H),21β(H)-二升藿烷 22R	$C_{32}H_{56}$	440	191
53	C_{33}17α(H),21β(H)-三升藿烷 22S	$C_{33}H_{58}$	454	191
54	C_{33}17α(H),21β(H)-三升藿烷 22R	$C_{33}H_{58}$	454	191
55	C_{34}17α(H),21β(H)-四升藿烷 22S′	$C_{34}H_{60}$	468	191
56	C_{34}17α(H),21β(H)-四升藿烷 22R	$C_{34}H_{60}$	468	191

a) 化合物编号与图1～3相同

b) 为微量化合物，未编号

(hexaprenol)的环化产物[10,11]. C_{24}—C_{26}四环萜烷系列，主峰 C_{24}同系物(No.27, 29, 33)，又称 17, 21-断藿烷，与细菌生源的藿烷类有密切的成因联系[10].

此外，还意外发现两个新的生物标志物系列，即 C_{20}—C_{22}甲基三环萜烷(No.19, 21, 23)和 C_{25}—C_{27}甲基四环萜烷(No.28, 30, 34)，都具有 m/z 205 质谱基峰，分布指纹与上述三环萜烷和四环萜烷呈良好的相关系(图 3)，推测甲基三环萜烷和甲基四环萜烷分别与三环萜烷和四环萜烷有成因联系[2].

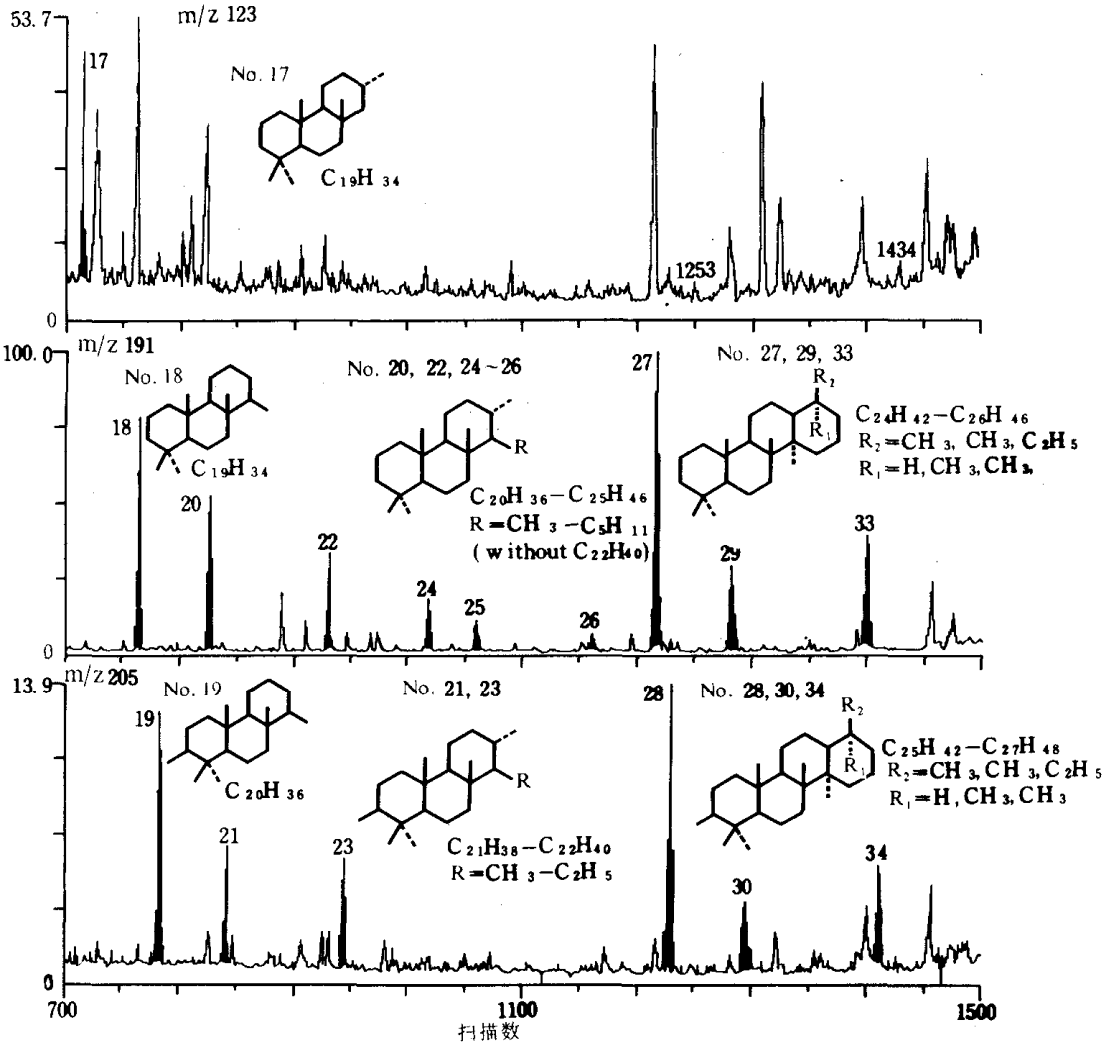

图 3　各类三环萜烷和四环萜烷质量色谱图

化合物编号同表 1 和图 1

2.4　三萜烷类

水城藻煤中，三萜烷构成一类重要成分，含量占饱和烃的 8.5 %，由 C_{27}—C_{34}(缺 C_{28})17α(H), 21β(H)-藿烷系列、C_{27}和 C_{29} 18α(H)-降新藿烷(T_S)，C_{29}—C_{31} 17β(H),21α(H)-莫烷系列、C_{30}重排藿烷以及 C_{27}, C_{29}, C_{30} 8, 14-断藿烷系列组成(表 1 和图 1)，但是未检出甲基藿烷. 所有藿烷型三萜烷均为典型的细菌生源标志物[12,13].

2.5 其它成分

在该馏分中，还检出烷基环已烷和甾烷，均属次要成分．前者包括 C_{12}— C_{16} 正烷基环已烷系列和 C_{12}— C_{17} 甲基正烷基环已烷系列，合计含量为 4.4%，其同系物分布型式与正烷烃分布不相关，这类分子结构在生物界也不常见，因此生源意义不详．后者仅见微量的 C_{21} 5α(H), 14β(H), 17β(H)- 孕甾烷以及 C_{29} 5α(H), 14α(H), 17α(H)- 甾烷两种成分，充其量也只占全馏分 0.1%，可能为藻类生源产物．

此外，还有一些未知结构的倍半萜类（占 0.8%）、二倍半萜类（0.1%）和三萜类（0.1%）．

3 生源构成探讨

综上所述，水城藻煤饱和烃组成的精细剖析表明，其生物标志物组合以微生物（藻类和/或细菌）与高等植物混合生源输入为特征．从生源意义来看，广义的微生物生源产物有 C_{21}^{-} 正烷烃、三环萜烷和甾烷，特定的细菌生源烃类包含各种单甲基支键烷烃、非植烷系列的类异戊二烯烃、补身烷系列、四环萜烷系列和多种藿烷型三萜烷类，这些微生物标志物总含量占饱和烃馏分的 52.4%，足见其对水城藻煤烃类的贡献程度．其次，高等植物生源的烃类占饱和烃的 32.2%，主要是 C_{22}^{+} 正烷烃和某些倍半萜类（如桉叶油烷等）．此外，代表光自养生物（如高等植物、藻类和光合细菌等）叶绿素色素生源的植烷系列占 7.0%，未知结构与未知生源化合物占 8.4%（图 4）．

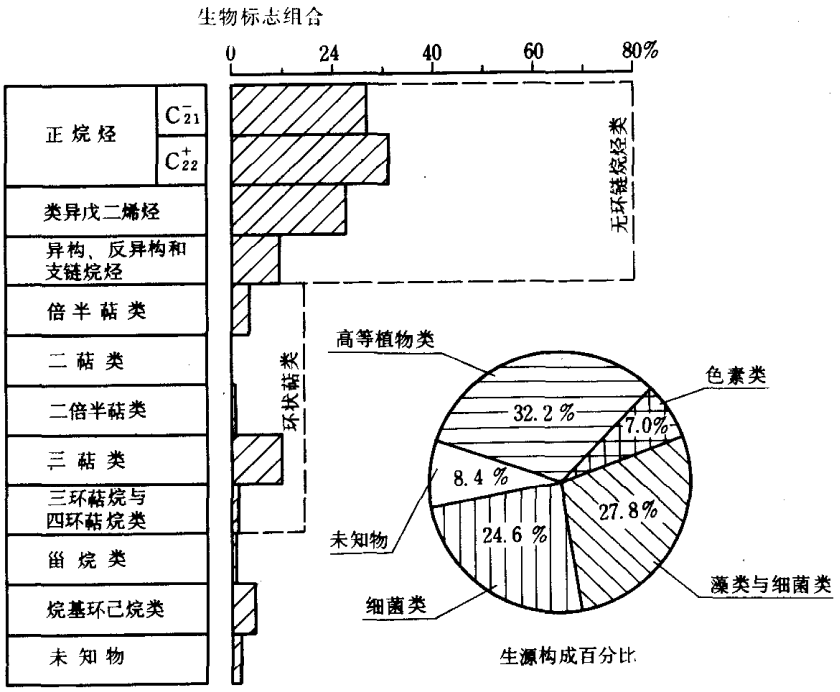

图 4 水城藻煤饱和烃生物标志物组合与生源构成

上述生源构成特征，可以从水城藻煤的显微组分镜鉴结果中得到印证．该藻煤主要由腐泥组成，包括藻类体（占全煤样的 44.2%）、沥青质体（27.2%）和次生沥青（7.2%）；其次为壳质组（10.4%，以孢子体为主）和镜质组（8.8%，以基质镜质体为主）；惰性组则属微量成分（仅占 2.1%）．由于沥青质体和次生沥青主要均由藻类体降解形成，整个腐泥组合计含量高达 78.7%，

主要标志藻类生源输入；镜质组、壳质组和惰性组总计占 21.3%，代表高等植物生源产物．无论藻类体降解生成沥青质体与次生沥青，还是镜质体降解成基质镜质体，很大程度上都可能与细菌活动有关，细菌对藻类和高等植物的改造作用以及细菌代谢产物的生烃意义不可忽视．

鉴于生物标志物组合生源构成与显微组分中微生物生源输入的重要性，水城藻煤中新发现的甲基三环萜烷系列与甲基四环萜烷的微生物起源的推论也从中得到进一步的依据．

参　考　文　献

1　王铁冠．生物标志物组合与生源构成在天然气源岩研究中的应用．见：石宝珩主编"七五"石油科技重大成果：天然气地质研究．北京：石油工业出版社，1992. 130～137

2　王铁冠，成国英，陈军红等．甲基三环萜烷与甲基四环萜烷的鉴定及其生源意义．科学通报，1994, 39(10): 933～935

3　Eglinton G, Hamilton R. Leaf epicuticular waxes. Science, 1967, 156: 1 322～1 325

4　Eglinton G, Belsky P M, Burlingame A L *et al.* Occurrence of isoprenoid alkanes in a precambrian sediment. In: Hobson G O, Louis M C eds. Advances in Organic Geochemistry 1964. Oxford: Pergamon, 1966. 41～74

5　Albaiges J. Identigication and geochemical significance of long chain acyclic isoprenoid hydrocarbons in crude oils. In: Douglas A G, Maxwell J R eds. Advances in Organic Geochemistry 1979. Oxford: Pregamon, 1980. 19～28

6　Tissot B P, Welte D H. Petroleum Formation and Occurrence. New York: Springer-Verlag, 1984

7　Alexander R, Kagi R, Noble R. Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudasmane in petroleum. J Chem Soc Chem Commu, 1983, 226～228

8　Douglas A G, Grantham P J. Fingerprint gas chromatography in the analysis of some native bitumen, asphalts and related substances. In: Tisset B, Binner F eds. Advances in Organic Geochemistry 1973. Paris: Editions Technip, 1974. 261～276

9　Noble R A. A geochemical study of bicyclic alkanes and diterpenoid hydrocarbons in Crude Oils, Sediments and Coals. Ph D Thesis, University of Western Australia, 1986

10　Aguino Neto F R, Restle A, Connan J *et al.* Novel tricyclic terpanes (C_{19}, C_{20}) in sediments and petroleum. Tetrahedron Lett, 1982, (19): 2 027～2 030

11　Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. Predictive microbial brochemistry —— from molecular fossil to procaryotic membranes. Trends Biochem Sciences, 1982, (7): 236～239

12　Ourisson G, Albrecht P, Rohmer M. The microtial origin of fossil fuels. Sci Am, 1986, 251: 44～51

13　Moldowan J M, Fago F J, Calson R M *et al.* Rearranged hopanes in sediments and petroleum. Geochim Cosmochim Acta, 1991, 55: 3 333～3 353