

文章编号:1000-0550(2001)03-0474-07

绿河油页岩中的开链醇化合物^①

汪双清¹ J. Rullkötter² 王培荣³

1(石油大学油气成藏机理教育部重点实验室 北京昌平 102249)

2(ICBM C-v-O University of Oldenburg 德国)

3(江汉石油学院地球化学研究中心 湖北荆州 434102)

摘 要 研究了美国绿河盆地的 23 个未成熟的露头油页岩样品,其中 13 个样品取自 Laney 组,为半温湿半干燥气候下沉积于较浅的封闭水体的盐湖中心,含有丰富的有机质;另外 10 个样品取自 Luman Tongue 组,为潮湿气候下沉积于近岸的水体开放的淡水环境,其有机质含量较低。所有样品均富含从 C₁₁至 C₂₀的同分异构体丰富的饱和类异戊二烯醇类化合物。此外还检出了一整套直链一元仲醇同系物,其碳数从 10 至 33,而羟基可在任何理论上可能的碳位上。伯醇含量较低。研究结果表明,绿河油页岩中的有机质分别在沉积过程中和被抬升之后遭受了两次微生物降解。除伯醇的分布有生物来源特征外,其余的开链醇化合物是在绿河层系抬升至地表后微生物对其中烃类化合物降解的产物。文中将绿河油页岩有机质中异常高的氧指数归因于微生物降解,并探讨了其开链醇化合物的分布与物源、沉积环境及微生物降解程度的相关性。盐湖相 Laney 组的直链醇以低碳数组分为主,反映其有机质以菌藻为主的物源,与干燥的古气候相一致;淡水相 Luman Tongue 组则以高碳数组分为主,有着明显优势的高等植物来源,与其潮湿的古气候相吻合。在沉积过程中,淡水相的 Luman Tongue 组中的有机质遭受了比盐湖相的 Laney 组中的有机质更强的微生物降解,这意味着盐湖环境较有利于有机质的保存。

关键词 类异戊二烯醇 直链醇化合物 生物降解 非烃地球化学 绿河油页岩

第一作者简介 汪双清 男 1961 年出生 博士 副教授 有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

美国 Utah, Colorado 和 Wyoming 的绿河层系是北美最大的古湖泊相沉积体系,它沉积于早第三纪(始新世)。位于 Wyoming 的绿河盆地(the Greater Green River Basin)是绿河层系的主要组成部分之一,具有从淡水到盐湖宽范围的湖盆环境沉积的层系记录。尽管绿河盆地长期以来被作为湖相沉积的代表而得到众多的研究^[1-3],研究者在古气候和湖沼学演变与湖盆的收缩、扩张以及化学和生物体系的变化关系方面并未取得一致认识^[1,3-6]。为了探讨绿河盆地非均质体系与有机质组成和分布的关系,Horsfield 等^[2]在已有系统的古气候、古生物和湖沼学研究工作的基础上从烃类化合物的分子地球化学着手研究了其油页岩中有机质的类型和分布,发现了一系列仅靠烃类分子地球化学无法回答的问题,其中之一是样品有机质有着远高于以前报道的绿河油页岩的氧指数(60 mgCO₂/gTOC)^[2]。为了探讨这些问题的答案,在 Horsfield 等人工作的基础上,我们研究了同样全部二十三个样品的非烃馏分,以期从非烃地球化学方面取

得一些认识。本文只报导绿河油页岩中开链醇化合物的存在与分布及对其来源和演化等地球化学意义的探讨。

2 样品和实验方法

2.1 样品

二十三个露头油页岩样品^[2]均取自绿河盆地的 Washakie 凹陷。其中十三个样品取自 Trail Dugway 的 Laney 组,在半温湿到半干燥的气候下沉积于较浅的封闭水体的盐湖中心,含有丰富的有机质。另外十个样品取自 Hiawatha Creek 的 Luman Tongue 组,在潮湿气候下沉积于近岸的水体开放的淡水环境,其有机质含量较低。两组沉积的时代相近,地质经历相同。所有样品的有机质均为未成熟有机质。

2.2 实验条件

样品分离为饱和和烃、芳烃和非烃之后,非烃组分通过柱层析分离为酸性、中性 I 和极性较强的中性 II 三个馏分。对中性馏分 I 三甲基硅醚化后进行 GC 和 GC/MS 分析,以 5 α (H)-雄甾-17-酮为定量分析的内标物。气相色谱条件:Hewlett Packard 5890 II 色谱

① 国家自然科学基金(批准号:49672128)和德国 DFG 基金资助项目成果

收稿日期:1999-11-01 收修稿日期:2000-11-26

仪;石英毛细柱,30 m, 0.25 mm 内径,固定相 DB-5 (J&W), 0.24 μm 厚度;起始炉温 60℃,保持 2 min 后以 3℃/min 升至 305℃,恒温 50 min;冷柱头进样器 (Gerstel[®] KAS3),在 60℃ 保持 5 秒后以 8℃/s 升至 300℃,恒温 60 秒;氮为载气,线速度 18.2 cm/s。质谱条件:Finnigan Mat SSQ 710B 型质谱仪;接口温度 290℃;电离电压 70 eV;扫描速度 1.5 次/秒;质量范围 m/z 50~650。

3 结果与讨论

3.1 饱和类异戊二烯醇类化合物

在所有样品中均检出了丰富的从 C₁₁ 至 C₂₀ 的饱和类异戊二烯醇类化合物(参见图 1,表 1)。其分布在盐湖相的 Laney 组和淡水相的 Luman Tongue 组样品中有明显的区别。*t*-植烷-2-醇(2,6,10,14-四甲基十六烷-2-醇)和姥鲛烷-2-醇(2,6,10,14-四甲基十五烷-2-醇)分别是 Laney 组和 Luman Tongue 组中性馏分 I 中的主要成分。姥鲛烷-2-醇/*t*-植烷-2-醇比值 Laney

组(0.06~0.9)明显低于 Luman Tongue 组(2.1~3.5),并与姥鲛烷/植烷比值(Laney: 0.07~0.5; Luman Tongue: 1.3~2.7)^[7]相协变,说明两者分别与 Luman Tongue 组的近岸弱氧化沉积环境^[8]和 Laney 组持续的还原性高盐沉积环境^[9]有关。此外,*t*-植烷-2-醇的含量在盐湖相的 Laney 组(0.4~43.4 μg/gTOC)中明显高于淡水的 Luman Tongue 组(0.2~1.7 μg/gTOC),而两者姥鲛烷-2-醇的含量则相近(Laney: 0.4~7.1 μg/gTOC;Luman Tongue: 0.5~5.9 μg/gTOC)。这些数据与其它数据^[10]一起显示出盐湖相的 Laney 组比淡水相的 Luman Tongue 组对有机质具有较好的保存能力。

3.2 直链醇类化合物

直链醇类化合物含量较低但在所有样品中均有检出。引人注目的是,除正构一元伯醇外,在所有样品中均检出了一整套一元仲醇同系物,其碳数从 10 到 33,而羟基出现在所有理论上可能的碳位上。图 1 是 Laney 组 22.6 m 处样品中性馏分 I 的 m/z 117+14n

表 1 绿河油页岩中检出的类异戊二烯醇*

Table 1 Isoprenoid alcohols detected in the Green River Oil Shale, Wyoming, USA*

Peak#	Assignment	Characteristic Peaks ⁺	Peak#	Assignment	Characteristic Peaks ⁺	Peak#	Assignment	Characteristic Peaks ⁺
D1	4,8-dimethylnonan-4-ol	<u>159</u> , 229	I1a	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-8-ol	229, 341	H1a	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-7-ol	215, 257, 355
B1	2,6-dimethylnonan-2-ol	<u>131</u> , 229	I1b	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-8-ol	229, 341	I3b	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-8-ol	229, 243, 355
E2	2,6-dimethylundecan-2-ol	<u>131</u> , 257	D6a	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-4-ol	<u>159</u> , 299, 341	H1b	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-7-ol	215, 257, 355
A1	6,10-dimethylundecan-2-ol	<u>117</u> , 257	D6b	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-4-ol	<u>159</u> , 299, 341	F2	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-7-ol	<u>215</u> , 271, 355
B3	2,6,10-trimethylundecan-2-ol	<u>131</u> , 271	G1	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-6-ol	<u>201</u> , 271, 341	D7a	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-4-ol	<u>159</u> , 313, 355
D2a	2,6,10-trimethyltridecan-4-ol	<u>159</u> , 243, 285	E1	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-5-ol	<u>173</u> , 285, 341	F	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-6-ol	<u>187</u> , 285, 355
D2b	2,6,10-trimethyltridecan-4-ol	<u>159</u> , 243, 285	B6	2,6,10-trimethylpentadecan-2-ol	<u>131</u> , 327	D7b	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-4-ol	<u>159</u> , 313, 355
C1	3,7,11-trimethyltridecan-3-ol	<u>145</u> , 271, 285	A2	6,10,14-trimethylpentadecan-2-ol	<u>117</u> , 327	G2	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-6-ol	<u>201</u> , 285, 355
B4	2,6,10-trimethyltridecan-2-ol	<u>131</u> , 285	C3	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-3-ol	<u>145</u> , 313, 341	E3	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-5-ol	<u>173</u> , 299, 355
C2	3,7,11-trimethyltridecan-3-ol	<u>145</u> , 269, 283	I2a	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-8-ol	<u>229</u> , 243, 355	D8a	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-4-ol	<u>159</u> , 313, 355
D3	4,8,12-trimethyltridecan-4-ol	<u>159</u> , 271, 299	B7	2,6,10,14-tetramethylpentadecan-2-ol	<u>131</u> , 341	D8b	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-4-ol	<u>159</u> , 313, 355
D4a	2,6,10-trimethyltridecan-4-ol	<u>159</u> , 257, 299	I2b	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-8-ol	<u>229</u> , 243, 355	C4	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-3-ol	<u>145</u> , 327, 355
D5	4,8,12-trimethyltridecan-4-ol	<u>159</u> , 269	E2a	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-5-ol	<u>173</u> , 299, 355	C5	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-3-ol	<u>145</u> , 341, 355
D4b	2,6,10-trimethyltridecan-4-ol	<u>159</u> , 257, 299	E2b	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-5-ol	<u>173</u> , 299, 355	B8	2,6,10,14-tetramethylhexadecan-2-ol	<u>131</u> , 355
B5	2,6,10-trimethyltridecan-2-ol	<u>131</u> , 299	I3a	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-8-ol	<u>229</u> , 243, 355	A3	3,7,11,15-tetramethylhexadecan-2-ol	<u>117</u> , 355

* 以三甲基硅醚形式/detected as trimethylsilyl ether

峰号参见图 1/peaks according to elution order, see Fig. 1

+ 下划线标示基峰;黑体数字标示[M-15]⁺碎片离子峰/underlining denotes base peak; bulk number denotes the peak of [M-15]⁺

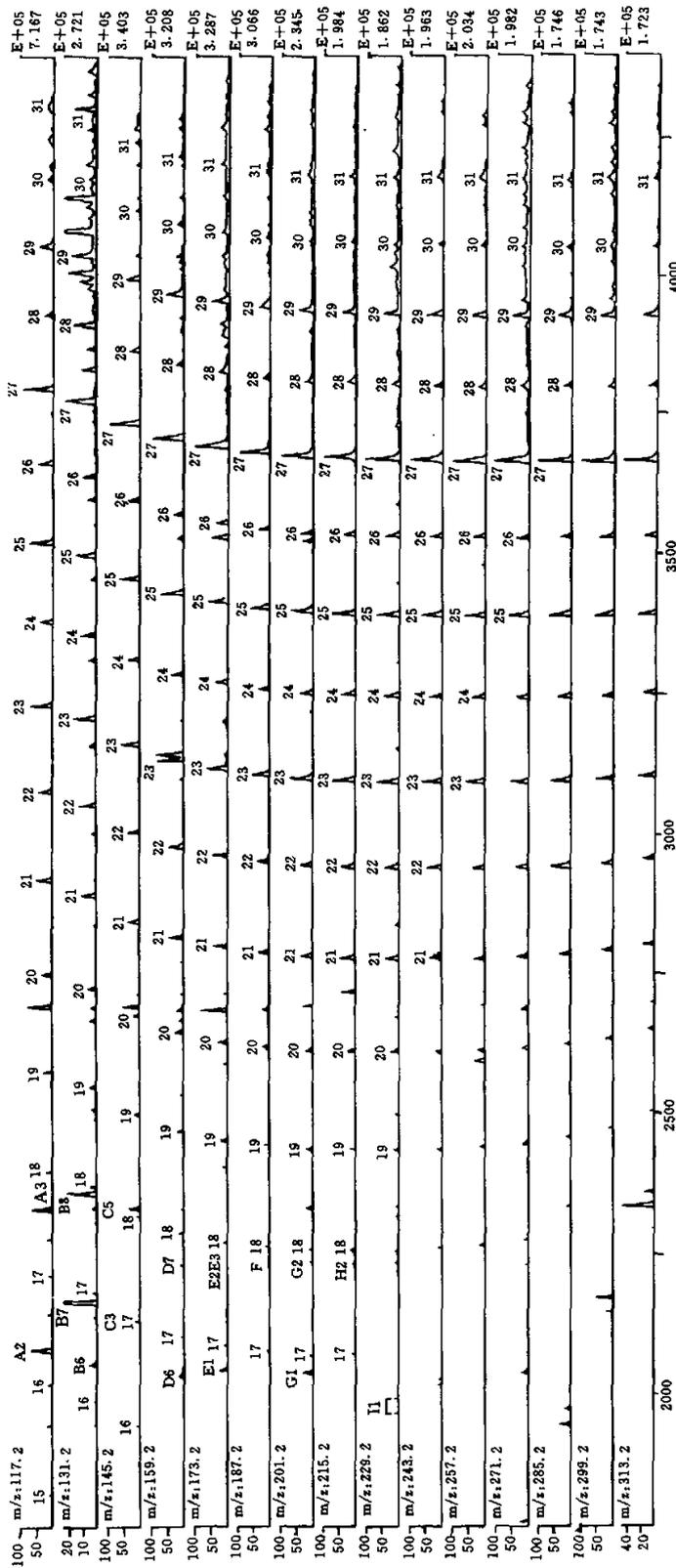


图 1 一个 Laney 组样品(22.6m)的 $m/z117 + 14n (n = 0 \sim 14)$ 质量色谱图

15-31 为对应正构醇的碳数;2...I1 为类异戊二烯醇(各峰定性见表 1)。样品经三甲基硅醚化处理

Fig. 1 Occurrence and distribution pattern of isoprenoid alcohols and mid-chain secondary alcohols illustrated

by the mass chromatograms of $m/z 117-14n (n = 0 \sim 14)$ of a Laney Shale sample(22.6m)

15-31 are carbon numbers of n -alkanois;2...I1 denote isoprenoid alcohols (see Table 1). All of the alcohols were detected as trimethylsilyl ethers

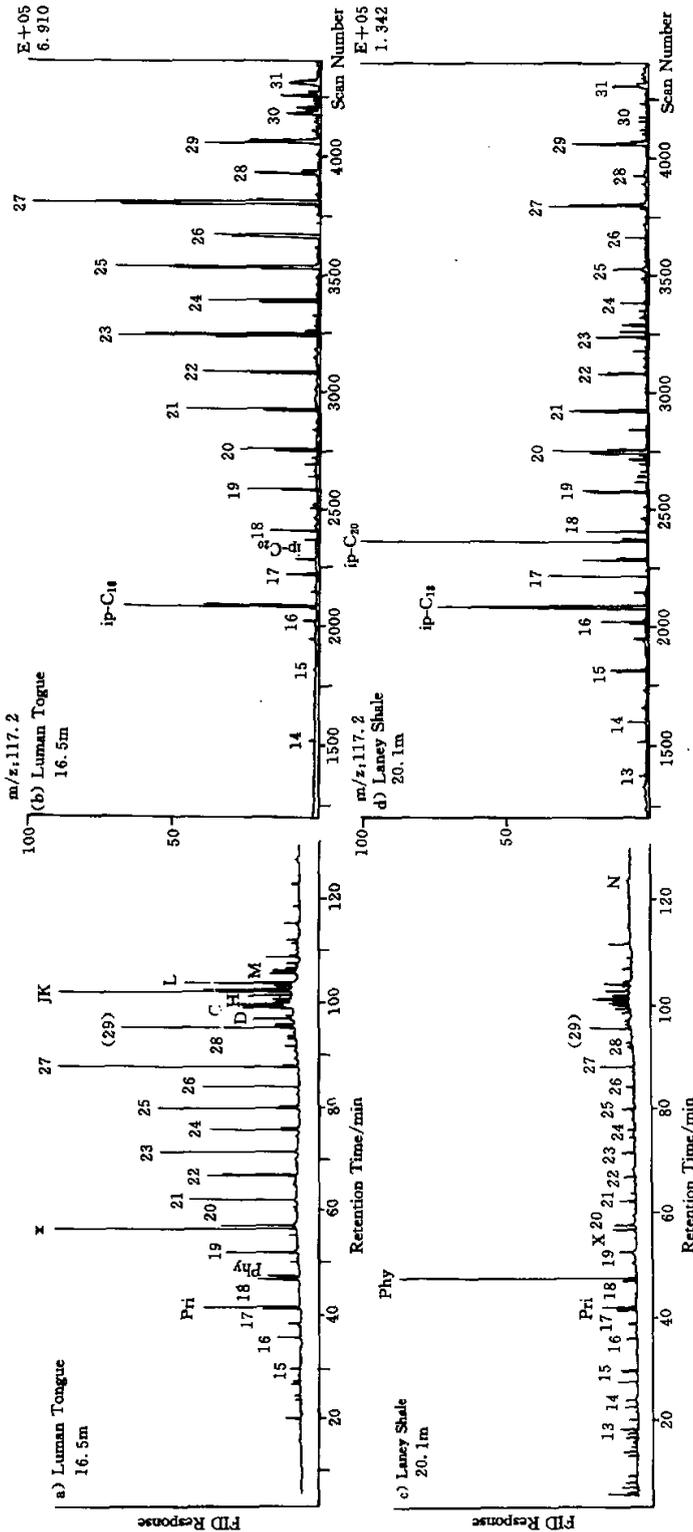


图2 两个样品正构烷烃与正构烷烃-2-醇碳数分布模式的对比
 13~31 对应化合物的碳数; Pri 和 Phyl 为植烷和植烯; D, N 为萜烯化合物; X 为标样;
 (29) 为包括正二十九烷的共峰峰; ip 标示类异戊二烯醇类化合物

Fig.2 Comparison of the carbon number distribution patterns of *n*-alkanes (a, c; gas chromatograms) and *n*-alkan-2-ols (b, d; mass chromatograms of mass 117) for a sample of Luman Tongue and a sample of Laney Shale, respectively

($n = 0 \sim 14$)质量色谱图,它们分别揭示正构烷-2-醇(m/z 117 为基峰)至正构烷-16-醇(基峰 m/z 313)的碳数分布。由图 1 可见,正烷-2-醇的含量明显高于其它仲醇,而各同系列的碳数分布模式极为相似。所有样品的仲醇同系列均有明显的奇偶优势(正构烷-2-醇的 CPI_{23-27} 值在 1.3~2.6)。然而不同样品的仲醇碳数分布有着明显差别但与各自的正烷烃碳数分布一致(图 2)。总的来说,淡水相的 Luman Tongue 组有着优势的高碳数组分,反映出其有机质富含丰富的高等植物来源,与其当时潮湿的古气候条件相一致;相反,盐湖相的 Laney 组有着较丰富的低碳数组分,说明其有机质主要来自于菌藻类生物体^(2,7), 与其干燥的古气候条件相吻合(参见图 2)。

3.3 开链醇化物的来源和命运

值得注意的是,除 2,6,10,14-四甲基十五烷-7-醇外,所有理论上可以由姥鲛烷和植烷通过氧化而得到的 C_{19} 和 C_{20} 中位饱和类和异戊二烯醇均被检测到了(见表 1)。如此完善的同分异构体分布不仅排除了它们继承性生物来源的可能性,而且从未在沉积物中报道过。此外,姥鲛烷-2-醇/ t -植烷-2-醇比值不仅与姥鲛烷/植烷比值相协变,而且两者在 Laney 组和 Luman Tongue 组中分别有着极好的相关关系(相关系数分别为 0.93 和 0.70)(图 3)。据此并结合其它数据⁽¹⁰⁾作

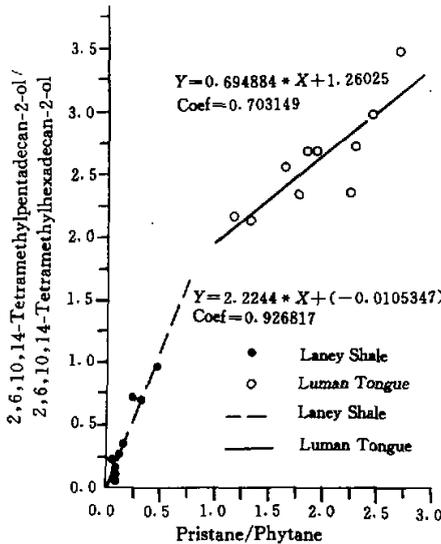


图 3 姥/植比与姥鲛烷-2-醇/ t -植烷-2-醇比值相关关系
Fig.3 Correlation of the ratio of 2,6,10,14-tetramethylpentadecan-2-ol to 2,6,10,14-tetramethylhexadecan-2-ol (based on gas chromatographic measurements) with the pristane/phytane ratio (calculated from Schaefer et al., unpublished data)

者认为,类异戊二烯醇是相应类异戊二烯烃类化合物的微生物氧化产物。这与原油生物降解实验结果相吻合⁽¹¹⁾。

正构仲醇在沉积物中早有报道,并被认为是正构烷烃的生物氧化产物^(12,13)。与类异戊二烯醇相似,直链仲醇的羟基在各种理论上可能的碳位上的出现,它们与正烷烃一致的碳数分布(图 2),以及其 CPI_{23-27} 值与正烷烃良好的相关关系(相关系数 0.92 和 0.91,见图 4),说明它们是正烷烃微生物氧化的产物。进一步,正构烷-2-醇还有着与正构烷-2-酮极为相似的碳数分布,尤其是在高碳数部分。由图 5 可见,正二十七烷-2-醇的含量与正二十七烷-2-酮的含量有着良好的相关性(相关系数 0.84)。这有力地说明仲醇是微生物将烷烃氧化为酮,并进一步氧化为其它化合物的中间产物,支持 Cranwell 等⁽¹²⁾正构酮类化合物烃类来源的推断。

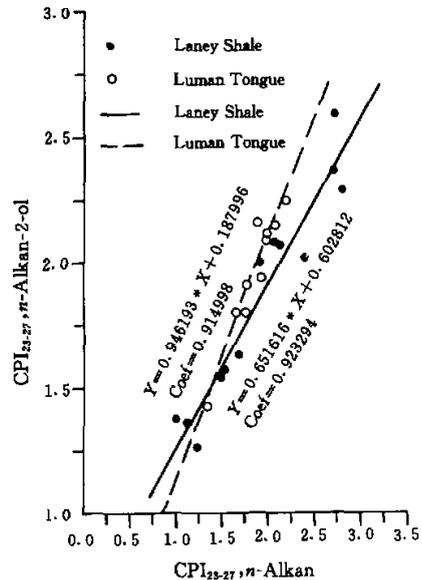


图 4 正构烷烃与正构烷烃-2-醇碳数分布模式相关关系
Fig.4 Correlation of carbon preference indices between n -alkanes and n -alkan-2-ols. Data are based on gas chromatographic peak areas (n -alkanes) and mass chromatographic peak areas (m/z 117, n -alkan-2-ols)

正构伯醇的含量极低,并且有着与正构仲醇不同的碳数分布模式和微弱的偶奇优势,且其碳数分布模式也不同于正构醛的碳数分布模式,这说明正构伯醇有着较强的生物来源特征。

3.4 开链醇化物的地球化学意义

虽然绿河油页岩中的有机质总的来说属于未成熟,烃类分子地球化学的研究结果却表明它们遭受了

一定程度的热力作用和微生物降解^[2,7]。按照 Horsfield 的观点(私人通讯),在大约 5 千万年前,绿河层系曾一度下陷到 1 000 m 左右,并导致了大量烃类化合物的生成和异构化。对于非烃的分子地球化学研究的结果支持这一推测^[10]。绿河油页岩中的有机质分别在沉积过程中和抬升之后遭受了两次较强的微生物降

(2) 开链醇类化合物的含量和分布与有机质的物源及其遭受氧化和第一次生物降解的程度有关。盐湖相的 Laney 组有着以低碳数组分为主的菌藻来源特征,与其当时干燥的古气候条件相一致;而以高碳数组分为主的淡水相 Luman Tongue 组则显示优势的高等植物来源,与其当时的潮湿的古气候相吻合。

(3) 在沉积过程中,淡水相的 Luman Tongue 组中的有机质遭受了比盐湖相的 Laney 组更强的微生物降解作用,这意味着盐湖环境较有利于有机质的保存。

参 考 文 献

- Bradley W H. Geology of the Green River Formation and associated Eocene rocks in southwestern Wyoming and adjacent parts of Colorado and Utah[R]. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1964, 496-A: 1-86
- Horsfield B, Curry D J, Bohacs K, *et al.* Organic geochemistry of freshwater and alkaline lacustrine sediments in the Green River Formation of the Washakie Basin, Wyoming, U. S. A. [J]. *Org. Geochem.*, 1994, 22: 415-440
- Tuttle M L. Sedimentological Studies of the Green River Formation, Wyoming, Utah, and Colorado[R]. U. S. Geol. Survey, 1991, 1973-A-G; Denver
- Bradley W H. The varves and climate of the Green River epoch[R]. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1929, 158-E: 87-110
- Desborough G A. A biogenic-chemical stratified lake model for the origin of oil shale of the Green River Formation: An alternative to the playa lake model[J]. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1978, 89: 961-971
- Eugster H P, Hardie L A. Sedimentation in an ancient playa lake complex the Wilkins Peak Member of the Green River Formation of Wyoming[J]. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1975, 86: 319-334
- Isaksen G H, Radke M, Schaefer R G, *et al.* Organic geochemistry of freshwater and alkaline lacustrine environments, Green River Formation, Wyoming. Part IV: Molecular geochemistry[A]. In: *Hygard K, ed. Organic Geochemistry[C]*. Oslo: Falch Hurtigtrykk, 1993. 327-331
- Powell T G, Douglas A G, Allan J. Variations in the type and distribution of organic matter in some Carboniferous sediments from northern England[J]. *Chem. Geol.*, 1976, 18: 137-148
- Chappe B, Michaelis W, Albrecht P. Molecular fossils of Archeobacteria as selective degradation products of kerogen[A]. In: Douglas A G, Maxwell J R, eds. *Advances in Organic Geochemistry 1979[C]*. Oxford: Pergamon Press, 1980. 265-274
- Wang S. Polar lipids in Green River Oil Shale as facies indicators. [D]. Oldenburg: Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Germany, 1998
- Schalenbach S S. Molekulare Vorgänge bei mikrobiellem Abbau von Erdöl und Erdölprodukten in der Lagerstätte und Laborexperimenten [D]. Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4: Erdöl und Organische Geochemie, Jülich - 2832, D 82 (Diss. RWTH Aachen), Jülich, Germany, 1993
- Cranwell P A, Eglinton G, Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II [J]. *Org.*

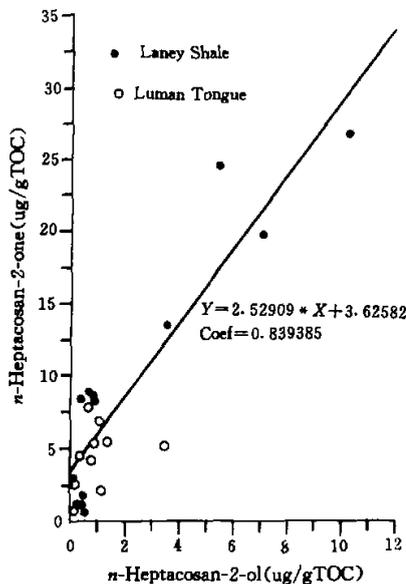


图5 正构二十七烷-2-醇与正构二十七烷-2-酮含量相关关系

Fig. 5 Correlation between *n*-heptacosan-2-ol and *n*-heptacosan-one. Data are based on gas chromatographic peak areas (*n*-heptacosan-2-one) and mass chromatographic peak areas (*m/z* 117, *n*-heptacosan-2-ol, on the known concentration of 6, 10, 14-trimethylpentadecan-2-ol)

解氧化作用。在绿河层系的成岩作用阶段及下陷的构造运动过程中,原有的生物来源的开链醇化合物几乎全部被破坏,现在检测到的是其抬升之后相应的饱和烃类化合物和其它有机质一道遭受第二次生物降解的产物。正因为如此,所研究的两组绿河油页岩中开链醇化合物的分布特征的差异有着与烃类化合物一致的对于其古气候、沉积环境和第一次降解程度的变化的反映。

4 结论

(1) 绿河油页岩中的有机质分别在沉积过程中和抬升之后遭受了两次较强的生物降解。其丰富的开链醇化合物乃是相应烃类化合物遭受第二次生物降解的产物。这一原因导致了有机质中异常高的氧含量。

Geochem., 1987, 11: 513-527

K, ed. Organic Geochemistry[C]. Oslo: Falch Hørtigtrykk, 1993. 356-359

- 13 Jaffé R, Hausmann K, Cabrera A, Carvajal Chitty H. On the origin and fate of alkane-2-ones in freshwater environments[A]. In: Nygard

Isoprenoid and Straight-chain Alcohols in the Green River Formation, Wyoming

WANG Shuang-qing¹ Jürgen Rullkötter² WANG Pei-rong³

¹ (Petroleum University of China, Beijing, China 102249)

² (C. V. O. University of Oldenburg, ICBM, Postfach 2503, D-26111 Oldenburg, Germany)

³ (Jiangnan Petroleum Institute, Jingzhou, Hubei, China 434102)

Abstract

In this paper occurrence and distribution patterns are presented of isoprenoid and straight-chain alcohols in twenty-three exposed rocks from the Eocene Green River Formation at the Trail Dugway and the Hiawatha Creek sections. The Trail Dugway section of the Laney Shale Member was deposited in the center of a shallow, hydrologically closed, alkaline to highly saline lake under semi-humid to semi-arid climatic conditions. This sediment contains *alginate-rich organic matter in high concentrations*. The Hiawatha Creek section of the Luman Tongue Member, representing the lake center, shoreline and lake plain facies, was accumulated in a hydrologically open freshwater lake under humid climatic conditions. Both sections are located in the Washakie Basin, Wyoming, USA. Abundant isoprenoid alcohols with carbon number from 11 to 20 were detected to be of diversity of isomers in all samples. Straight-chain alcohols range from 10 to 33 with the hydroxyl group at every theoretically possible positions. The concentration of primary alcohols is low. The results show that the organic matter of the Green River Formation suffered two times from biodegradation, during the sedimentation and after the uplift, respectively. While primary alcohols show a dominant biogenic origin, the mid-chain alcohols evidence the second biodegradation of alkanes after the sediments were uplifted to the present position. The notably high Oxygen Indices of the Green River Oil Shale is attributed to the second biodegradation. The distribution patterns of mid-chain alcohols are related to the input of organic materials, sedimentary environments, and the degree of the first biodegradation. The mid-chain alcohols of Laney Shale sediments are dominated by short-chain components, which is consistent with the semi-arid climate with insignificant terrestrial run-off. On the other hand, a significant proportion of long-chain constituents in the Luman Tongue section indicates that abundant higher plant material was swept into the lake during times of more humid climatic conditions. Data reveal that the saline sedimentary environment of Laney Shale is more favourable for preservation of organic matter from biodegradation than that of the freshwater Luman Tongue.

Key words isoprenoid alcohols straight-chain alcohols biodegradation nonhydrocarbon geochemistry Green River Oil Shale