

文章编号:1000-0550(2014)04-0784-06

东疆上二叠统烃源岩中的短链甾烷^①

梁明亮^{1,2} 王作栋¹ 何晶³ 陶明信⁴ 李晓斌¹ 李中平¹ 钱宇^{1,2} 王有孝¹

(1.中国科学院地质与地球物理研究所 中国科学院油气资源研究重点实验室 兰州 730000; 2.中国科学院大学 北京 100049;

3.中国石油新疆油田分公司勘探开发研究院 新疆克拉玛依 834000;

4.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 为了研究东疆地区主要盆地上二叠统烃源岩的有机地球化学特征,对三塘湖盆地和准噶尔盆地上二叠统芦草沟组和平地泉组的6块烃源岩抽提物的饱和烃进行GC-MS分析,在 m/z 217质量色谱图中检测到 $C_{19-21} \sim C_{26}$ 短链甾烷系列化合物。对该系列化合物地球化学特征的研究表明,东疆主要盆地在二叠统具有相似的沉积环境、母源和生烃特征,均以干旱条件下的成化湖相环境为主;水体中藻类等低等水生生物和微生物发育;这些原生有机质在沉积过程中经历过微生物改造作用;原始有机质与微生物降解的产物在地质条件得以共同保存,成为生烃的母质。

关键词 短链甾烷 烃源岩 微生物改造 上二叠统 东疆地区

第一作者简介 梁明亮 男 1985年出生 博士 地球化学 E-mail: liang.ml@163.com

通讯作者 王作栋 男 高级工程师 E-mail: wzd@lzb.ac.cn

中图分类号 P618.13 **文献标识码** A

0 引言

生物标志化合物广泛用于沉积物有机质地球化学研究中^[1,2]。甾萜类化合物作为沉积物中一类重要的分子化石,因为其特殊的成因和结构特征,其分布和相对含量在判别有机质的来源、类型、热演化程度和原始沉积环境等方面,能提供极有价值的信息^[1]。在有机质成熟度较低且处在成烃门限之前的样品中,往往保留了众多的生物标志化合物,并具有成熟烃源岩所没有或不完整的原生性特征。烃源岩和原油中检测到 $C_{19} \sim C_{20}$ 及 $C_{23} \sim C_{26}$ 短链甾烷情况十分罕见^[3-5]。王作栋等(2009)在三塘湖盆地上二叠统芦草沟组低熟页岩样品($R_o(\%) = 0.57$)中检测到完整系列的 $C_{19} \sim C_{26}$ 短链甾烷以及 $C_{26} \sim C_{29}$ -降藿烷系列,认为该二系列化合物可能与古环境中低等水生生物母源物质及沉积早期的生物降解作用有关^[5]。本文基于近期系统分析的东疆地区主要盆地,包括三塘湖盆地及准东地区上二叠统芦草沟组(P_2l)和平地泉组(P_2p)6个低熟烃源岩样品的GC-MS分析资料,进一步讨论了短链甾烷的形成与分布特征,并结合其它分子指纹,来探讨该地区上二叠统烃源岩的地球化学特征及其形成的古环境特征等。

1 样品与实验

1.1 样品

研究样品采自东疆准噶尔盆地东部和三塘湖盆地,属于上二叠统芦草沟组和平地泉组(图1)。上二叠统烃源岩是准噶尔盆地东部和三塘湖盆地的主力烃源岩之一,综合评价为好烃源岩,具有很好的生烃潜力。样品的基础地球化学参数见表1。样品的有机碳含量高,普遍大于5.0%,镜质体反射率 $R_o(\%)$ 值小于0.65, T_{max} 值分布在425℃~444℃,表明样品有机质处于未成熟—低成熟演化阶段。

样品粉碎至大于100目,用精制氯仿索氏抽提72小时,抽提的可溶有机质经正己烷沉淀沥青质后,进行柱色层(硅胶:氧化铝=3:1)分离。分别用正己烷、二氯甲烷和甲醇洗脱非极性(饱和烃)馏分、弱极性馏分(芳烃)和极性馏分(非烃)。

1.2 实验条件

对样品饱和烃馏分进行了GC-MS分析,仪器及分析条件:气相色谱—质谱联用仪;美国安捷伦科技有限公司,6890N-GC/5973N-MSD;色谱进样口温度:260℃;载气:高纯氦;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4℃/min升至290℃,恒

^①国家自然科学基金项目(编号:41072106)与国家科技重大专项(编号:2011ZX05005-001)联合资助

收稿日期:2013-06-13;收修改稿日期:2013-09-18

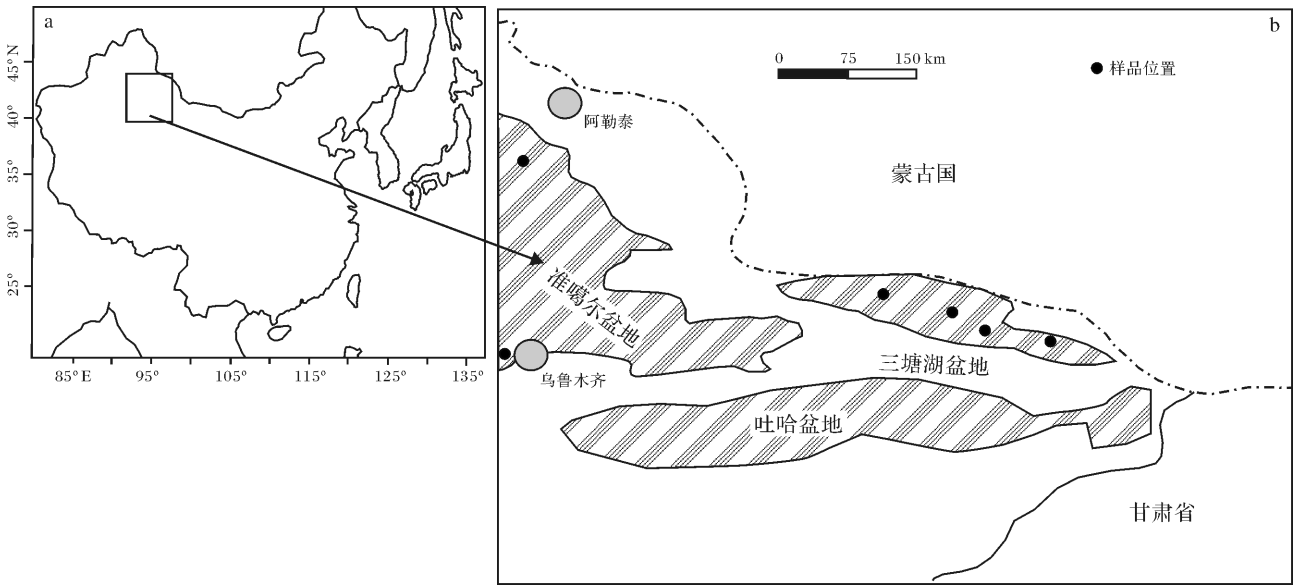


图1 研究区域简图与采样点分布

Fig.1 Map of the Eastern Xinjiang under consideration and sampling sites

表1 样品的基础地球化学参数

Table 1 Basic geochemical parameters of the source rock samples

样品	区域	地层	岩性	深度/m	TOC/%	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$S_1+S_2/\text{mg/g}$	$R_o/\%$	$I_H/\text{mg/g}$	$I_0/\text{mg/g}$
YJG	跃进沟	P_2l	黑色页岩	露头	16.93	444	96.97	0.55	562	50
N101	牛东	P_2l	黑色泥岩	2 001	4.26	427	29.39	0.62	470	33
T19	条湖	P_2l	灰色泥岩	3 247	0.55	425	2.03	0.65	223	194
M10	马朗	P_2l	黑色泥岩	2 295.1	7.41	439	34.64	0.63	454	21
YMS	妖魔山	P_2l	黑色页岩	露头	5.21	437	35.77	—	369	9
H262	火烧山	P_2p	黑色泥岩	1 573.5	5.93	439	44.23	—	489	12

表2 样品的生物标志物参数

Table 2 Biomarker parameters for the source rock samples

样品	碳数范围	主峰	短链甾烷	Pr/Ph	$\Sigma C_{22}\sim/\Sigma C_{23+}$	OEP _{25~29}	Ts/Tm	G/C _{30H}	甾烷相对丰度/%			β-胡萝卜素烷
									C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	
YJG	C ₁₃ ~C ₃₃	C ₂₄	C ₁₉ ~C ₂₆	1.12	1.24	1.36	0.06	0.84	16.00	40.00	44.00	High
N101	C ₁₂ ~C ₃₃	C ₂₃	C ₂₀ ~C ₂₆	1.07	1.67	1.34	0.25	0.19	17.20	29.03	53.76	High
T19	C ₁₂ ~C ₃₅	C ₂₅	C ₂₀ ~C ₂₆	1.42	1.28	1.16	0.57	0.45	18.00	31.00	51.00	High
M10	C ₁₂ ~C ₃₅	C ₂₃	C ₂₁ ~C ₂₆	0.79	0.83	1.34	0.40	0.04	22.00	31.00	47.00	Trace
YMS	C ₁₀ ~C ₃₆	C ₁₅	C ₁₉ ~C ₂₆	1.4	1.99	1.08	0.18	0.19	21.17	39.42	39.42	Trace
H262	C ₁₁ ~C ₃₅	C ₂₃	C ₁₉ ~C ₂₆	0.77	0.97	1.51	0.33	0.13	23.8	58.1	18.1	High

注:Pr:姥鲛烷;Ph:植烷;OEP_{25~29}=(C₂₅+6C₂₇+C₂₉)/4(C₂₆+C₂₈);Ts:18α(H)-22,29,30-三降藿烷;Tm:17α(H)-22,29,30-三降藿烷;G:伽马蜡烷;C₂₇,C₂₈,C₂₉:C₂₇,C₂₈,C₂₉ααα20R;C_{30H}:C₃₀藿烷

温 30min;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。

2 结果与讨论

2.1 饱和烃特征

研究样品的饱和烃总离子流(TIC)图(图2)和

地球化学参数(表2)显示,虽然分布在不同盆地与凹陷,但样品的饱和烃地球化学参数相近。正构烷烃碳数分布为C₁₀~C₃₆,样品的主峰碳数均未大于C₂₅,在C₁₅~C₂₅之间。样品总离子流图中甾烷相对丰度较高。多数样品中检测到相对丰度较高的β-胡萝卜素,认为是干旱气候条件下咸化湖相的标志物^[6]。姥鲛烷/植烷(Pr/Ph)值为0.77~1.42之间,判断其

沉积环境为弱还原环境;陆源有机质样品的正构烷烃主峰碳数一般分布在 C_{25} 、 C_{27} 和 C_{29} , 样品的 $\Sigma C_{22-}/\Sigma C_{23+}$ 为 0.83~1.99, 且主峰碳均小于 C_{25} , 表明烃源岩的原始有机质以低等水生生物和藻类为主, 陆源物质贡献不大。 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 规则甾烷的相对丰度常被用来判识烃源岩有机质的母质输入类型。目前对甾烷来自真核生物细胞膜类脂中甾醇的观点基本得到了确认^[7,8]。 C_{27} 甾醇主要来源于浮游生物及甲壳动物中;真菌中主要为 C_{28} 麦角甾醇, 同时绝大多数藻类含 C_{28} 和 C_{27} 甾醇;而陆生高等植物主要以 C_{29} 甾醇为主。也有研究认为有机质的成熟度会影响规则甾烷相对丰度的变化^[9~11]。本次样品中甾烷相对丰度分布情况为: $C_{29} \geq C_{28} > C_{27}$, 一方面显示代表藻类物源的 C_{28} 甾烷含量也较高;另一方面, 认为较高的 C_{29} 和较低的 C_{27} 甾烷可能与样品处于较低的成熟度阶段有关。所有样品 C_{28} 以上正构烷烃丰度急剧降低;甾萜类系列化合物的相对丰度较高, 说明在饱和烃馏分中具较高的含量。较高丰度的藿烷、甾烷的检出与正构烷烃系列的完整保存, 表明有机质的生物降解作用发生在沉积早期^[12], 并且微生物改造作用对源岩中烃类物质的母源有一定的贡献。特别是 N101、M10 和 H262 三个样品的正构烷烃丰度甚至低于类异戊二烯烷烃, 是样品发生生物降解的表现。样品的饱和烃特

征显示, 样品为湖相优质烃源岩, 沉积环境为弱氧化还原环境, 半咸水—咸水分层水体, 原始有机质以水生生物和藻类为主, 含一定的陆源物质来源, 同时, 样品均处于低熟阶段并在沉积早期经受了生物降解作用。

2.2 短链甾烷系列的检出

在 6 个东疆上二叠统烃源岩样品饱和烃馏分 $m/z217$ 质量色谱图中, 均能检测到相对丰度不同但明显存在的 $C_{19-21} \sim C_{26}$ 短链甾烷(图 3)。其中孕甾烷(C_{21})、升孕甾烷(C_{22})相对丰度较高, $C_{19} \sim C_{20}$ 、 $C_{23} \sim C_{26}$ 等短链甾烷相对丰度较低。和规则甾烷相比, 所有样品短链甾烷的相对丰度均较低。

在样品检出的短链甾烷中, 除 $5\alpha(H)-C_{19}$ 雄甾烷以 $m/z260$ 为基峰且有较高的 $m/z203$ 峰外^[13], $C_{20} \sim C_{26}$ 系列化合物均以 $m/z217$ 为基峰, 全部具有规则甾烷的基本骨架。关于短链甾烷的质谱鉴定在之前的文献报道中已作详细表述^[4,5]。从样品短链甾烷的分布型式来看(图 3), M10 样品的短链甾烷碳数分布范围较窄, 为 $C_{21} \sim C_{26}$, 综合对比该样品饱和烃的其他地球化学参数, 可以看出, M10 样品的 Pr/Ph 值与伽马蜡烷指数较其他样品要小很多, 分别为 $Pr/Ph = 0.77$ 、 $G/C_{30}H = 0.04$, 分别显示了缺氧沉积作用及水体淡化的特征, 而 Pr/Ph 小于 1 也被看作超盐和还原

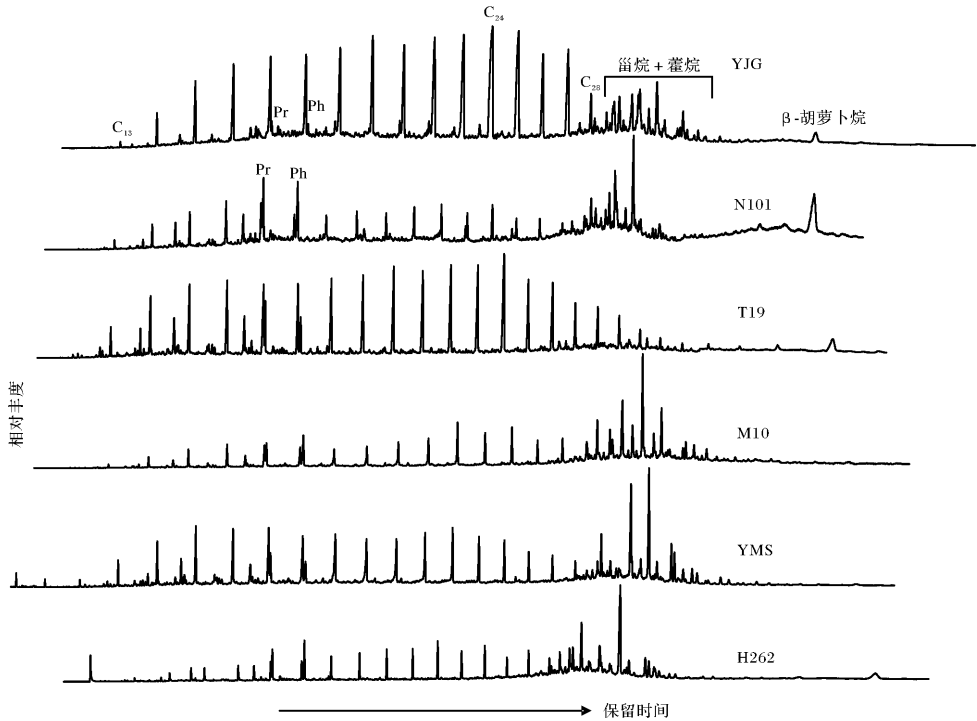
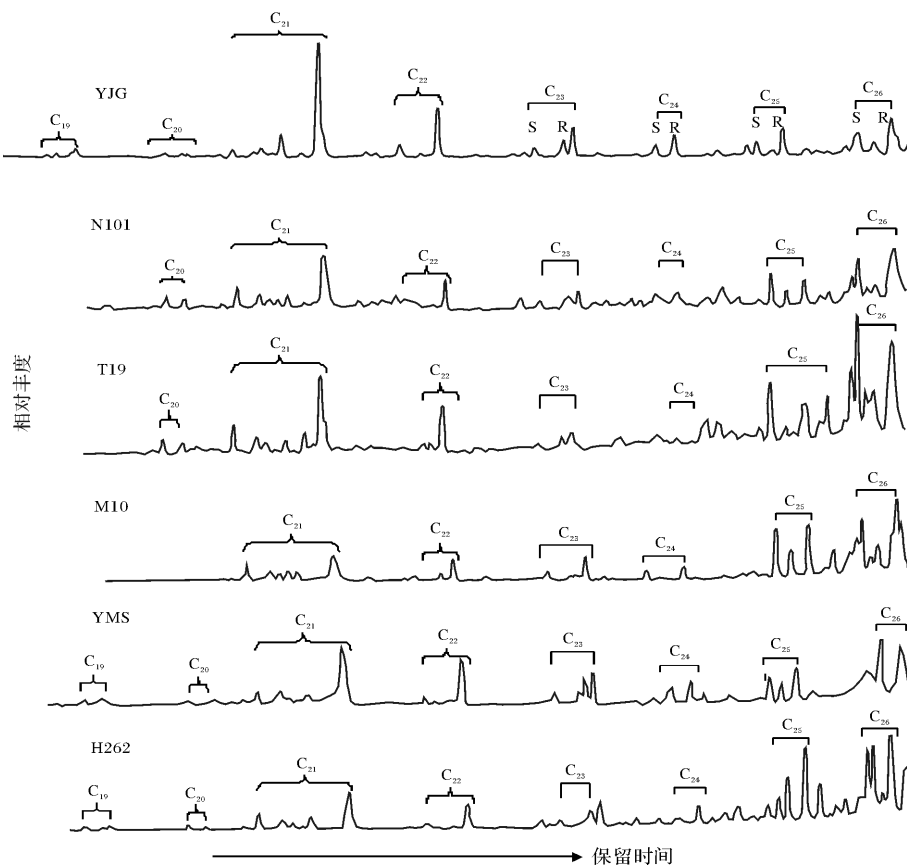


图 2 饱和烃总离子流图(TIC)

Fig.2 Total ion current (TIC) of the saturated hydrocarbon of the samples

图3 饱和烃 $m/z217$ 质量色谱图 ($C_{19-21} \sim C_{26}$ 短链甾烷)Fig.3 The $m/z217$ mass chromatogram of the saturated hydrocarbons ($C_{19-21} \sim C_{26}$ short-chain steranes)

环境的表现,这两个值的冲突可能与样品的成熟度低有关^[14]。具有 $C_{19} \sim C_{26}$ 完整短链甾烷的三个样品为 YJG、YMS 和 H262,其中 YJG 和 YMS 两个样品为露头样品,地质时间里生物降解作用对母质的改造,可能造成甾烷的侧链发生断裂形成短链甾烷,结合样品饱和烃总离子流 (TIC) 图显示, H262 样品的类异戊二烯烷烃、甾烷的相对丰度明显高出正构烷烃,显示样品经历了轻微—中度的生物降解作用^[15]。

2.3 短链甾烷的形成原因

常用 γ -蜡烷/ C_{30} 藿烷值来衡量沉积水体的咸化程度,样品的 γ -蜡烷/ C_{30} 藿烷值多数大于 0.13,最高值达 0.84,有研究认为样品中极高的 γ -蜡烷是细菌作用的产物^[16~19]。Itoch 等从一种海绵中分离出 3 β -胆甾-5,7,22-三烯醇,认为其碳骨架是 20-正烷基甾烷的生物先驱^[20]。Aiello 等 (1999) 的研究认为,海绵能通过特殊的合成途径生成系列甾族化合物,也可能是样品中检出的系列甾烷的先驱^[21]。对红藻生物组成的研究发现,也可以产生类似的甾族化合物及长链脂肪酸、脂肪酸甲酯和内酯类化合物^[22]。诸多

研究表明,藻类和多细胞海绵等低等水生生物降解的类脂物在形成后受到细菌等微生物的较强烈改造,其产物和细菌有机质共同沉积于缺氧且具还原条件的底层水中,需氧生物不能在这样的环境中生存而少生物扰动,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,低演化样品中短链甾族化合物的检出,显然不是热作用下长链甾烷发生侧链断裂造成的,有可能与微生物的改造作用有关。微生物的改造作用使甾烷侧链发生断裂、侧链碳数逐渐减少,进而形成样品中检测到的各种短链甾烷。

3 结论

样品的热解参数及饱和烃地球化学特征均表明,研究样品为湖相优质低熟烃源岩的特征。相对于 Pr/Ph 值和 $G/C_{30}H$ 值及 β -胡萝卜烷的相对丰度等沉积环境指标,短链甾烷作为一类特殊生物标志物,其形成与较深的半咸水—咸水水体、还原条件及同时发生的微生物改造作用具有较好的相关性,同时短链

甾烷的形成和保存可能与特殊的分层水体有关。东疆上二叠统烃源岩中完整系列短链甾烷的检出,可能与藻类等低等水生生物和微生物的共同发育有关,这些生物的原始有机质在经历生物降解后赋存于厌氧还原的底层水体中。研究表明,这些短链甾烷系列化合物的形成不是热作用下的化学键断裂,而是特殊沉积环境中生物降解的产物,可能是细菌微生物的改造使甾烷的侧链发生断裂并被保存下来。从位于不同盆地的上二叠统烃源岩中检出的这些特殊的生物标志化合物,特别是短链甾烷的检出,表明在这一地质时期东疆地区主要盆地的沉积环境具有很大相似性。

致谢 在论文撰写过程中受到了王永莉研究员等专家的亲切指导,在此一并感谢。

参考文献 (References)

- Peters K E, Walters C C, Moldowan J M. The Biomarker Guide [M]. Oxford City: Cambridge University Press, 2005: 523-580
- Wang Y L, Fang X M, Zhang T W, *et al.* Distribution of biomarkers in lacustrine sediments of the Linxia Basin, NE Tibetan Plateau, NW China: Significance for climate change [J]. *Sedimentary Geology*, 2012, 243: 108-116
- 潘志清, 黄第藩, 林壬子. 原油和生油岩中完整短链甾类系列化合物(C₂₀-C₂₆)的发现及其意义[J]. *沉积学报*, 1991, 9(2): 106-113 [Pan Zhiqing, Huang Difan, Lin Renzi. Identification of a complete series of short side chain steroids (C₂₀-C₂₆) in crude oil and source rock and its geological significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1991, 9(2): 106-113]
- Jiang C Q, Li M W, Osadetz K G, *et al.* Bakken/Madison petroleum systems in the Canadian Williston Basin. Part 1: C₂₁ - C₂₆ 20-n-alkylpregnanes and their triaromaticanalogs as indicators for Upper Devonian - Mississippian epicontinental black shale derived oils? [J]. *Organic Geochemistry*, 2001, 32(9): 667-675
- 王作栋, 孟任祥, 陶明信, 等. 烃源岩中C₁₉-C₂₉甾烷系列和25-降藿烷系列的检出及其地质意义[J]. *沉积学报*, 2009, 27(1): 77-82 [Wang Zuodong, Meng Qianxiang, Tao Mingxin, *et al.* Identification of C₁₉-C₂₉ steranes and 25-norhopanes in source rock and geological significance[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2009, 27(1): 77-82]
- Jiang Z S, Fowler M G. Carotenoid-derived alkanes in oils from north-western China [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(4/5/6): 831-839
- Volkman J. Sterols and other triterpenoids: source specificity and evolution of biosynthetic pathways [J]. *Organic Geochemistry*, 2005, 36(2): 139-159
- Volkman J. Sterols in microorganisms [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2003, 60(5): 495-506
- Lewan M D, Bjorøy M, Dolcater D L. Effects of thermal maturation on steroid hydrocarbons as determined by hydrous pyrolysis of Phosphoria Retort Shale [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50(9): 1977-1987
- Moldowan J M, Lee C Y, Sundararaman P, *et al.* Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia) [C]//Moldowan J M, Albrecht P, Philp R P, *et al.* Biological Markers in Sediments and Petroleum. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992: 370-401
- Peters K E, Moldowan J M, Sundararaman P. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15(3): 249-265
- 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]
- Tokes L, Amos B A. Electron impact induced stereospecific hydrocarbon fragmentations. Mass spectrometric determination of the configuration at C-5 in steroidal hydrocarbons [J]. *Organic Geochemistry*, 1972, 37(26): 4421-4429
- Peters K E, Moldowan J M. The Biomarker Guide [M]. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1993: 105-107
- Wenger L M, Isaksen G H. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(12): 1277-1292
- Kleeman H D, Poralla 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(12): 2551-2553
- Moldowan J M, Seifert W K, Gallegos E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks [J]. *AAPG*, 1985, 69(8): 1255-1268
- Fu J M, Sheng G Y, Peng P A, *et al.* Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China [J]. *Organic Geochemistry*, 1986, 10(1/2/3): 119-126
- Ten Haven H L, Rullkötter J. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(10): 2543-2548
- Itoh T, Sica D, Djerassi C. Minor and trace sterols in marine invertebrates. Part 35: Isolation and structure elucidation of seventy-four sterols from the sponge *Axinella cannabina* [J]. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions*, 1983, 1: 147-152
- Aiello A, Fattorusso E, Menna M. Steroids from sponges: Recent reports [J]. *Steroids*, 1999, 64(10): 687-714
- 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]
- Riediger C L, Fowle M G, Brooks P W. The Lower Jurassic "Nordeg Member", Western Canada Sedimentary Basin [M]// Manning D. *Organic Geochemistry-Advances and Applications in Energy and the*

- Natural Environment. Manchester: 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]//Øygard K. Organic Geochemistry-Poster Sessions from the 16th International Meeting on Organic Geochemistry, Stavanger. Oslo: Falch Hurtigtrykk, 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(3): 254-273

Research on Short-chain Steranes in Source Rocks from Upper Permian, Eastern Xinjiang

LIANG Ming-liang^{1, 2} WANG Zuo-dong¹ HE Jing³ TAO Ming-xin⁴ LI Xiao-bin¹
LI Zhong-ping¹ QIAN Yu^{1, 2} WANG You-xiao¹

- (1. Key Laboratory of Petroleum Resources Research, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;
2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049;
3. Petroleum Exploration and Development Institute, Xinjiang Oilfield, Karamay, Xinjiang 834000;
4. Key Laboratory of Environmental Change and Natural Disaster of the Ministry of Education, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract: In order to understand the organic geochemistry feature of the source rocks, GC-MS analyses on saturated hydrocarbons in the Upper Permian Lucaogou & Pingdiquan Formation source rocks from the Junggar and Santanghu Basins in Eastern Xinjiang were performed. Complete short-chain steranes with $C_{19-21} \sim C_{26}R$ were detected in mass chromatograms at $m/z217$. The detection of these compound series indicates that a flourish of sponges, algae (e.g., red algae and *Gloeocapsomorpha prisca*) and other lower aquatic organisms existed in saline waters under arid conditions. These original organic materials experienced severe bacterial biodegradation during the early deposition stage; the original organic matter and the products of microbial degradation were preserved together and became precursors of hydrocarbon generation.

Key words: short-chain steranes; source rock; biodegradation; Upper Permian; Eastern Xinjiang