

陆相原油及生油岩中的特征 生物标志物——伽玛烷

尚慧芸 姜乃煌

(石油工业部石油勘探开发科学研究院, 北京)

随着色谱-质谱联用技术的引用, 对原油及岩石抽提有机质开展了生物标志物的研究, 使我们对陆相沉积岩中有机质的认识, 深入到单烃化合物及其分子结构中。这将使我们准确地鉴别出陆相沉积中特征有机化合物, 对探讨石油起源、演化、运移等较复杂的地球化学问题, 提供了可靠的信息, 更好的为石油地质勘探服务。

在我国中生代陆相原油和沉积岩抽提有机质中, 进行生物标志化合物研究时, 发现伽玛烷是经常出现的一种五环三萜烷。据国外报导, 在美国尤英塔盆地第三系绿河页岩中曾发现伽玛烷, 因而一般认为是陆相特征生物标志物, 通过对我国陆相样品的研究, 给予进一步的证实。但是, 伽玛烷在陆相沉积中的丰度差异较大, 它的丰度取决于有机质类型、沉积环境、有机质成熟度诸因素。研究表明: 伽玛烷较普遍的存在于陆相地层及原油中, 与适宜湖水环境的生物母质有成因联系。

一 伽玛烷的识别

原油或岩石抽提有机质中的饱和烃, 取其中异构及环烷烃部分, 经色谱-质谱联用仪分析, 可获得 $m/e191$ 质量色谱图, 在以OV-101为固定液的色谱图上 $17\alpha(H)$ 、 $21\beta(H)$ -30-升藿烷22R的后面, 在 $17\beta(H)$ 、 $21\alpha(H)$ -30-升莫烷22R的前面的一个峰

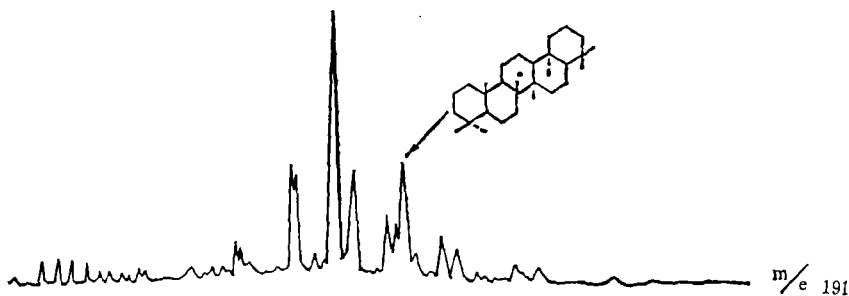


图1 伽玛烷在 $m/e191$ 质量色谱上的位置及其结构

Fig. 1 Position of gammacerane peak in the $m/e 191$ mass chromatogram and its structure

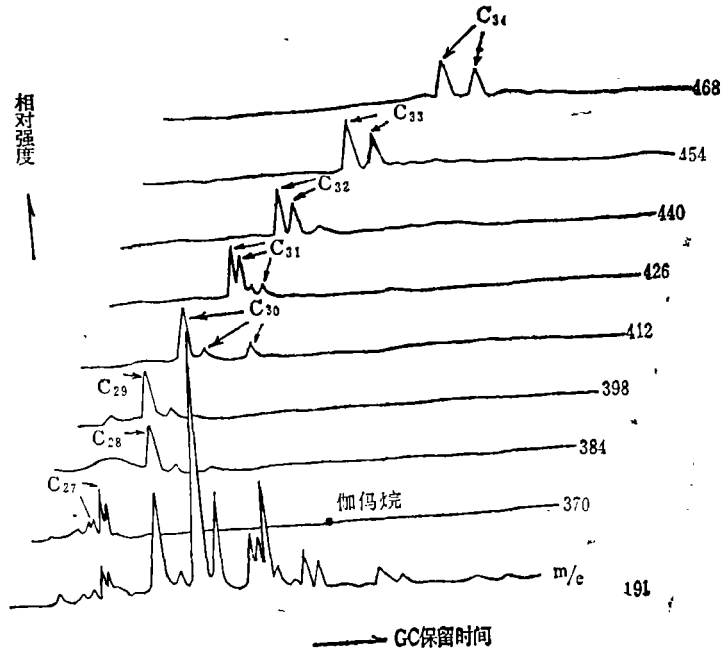


图 2 伽侖烷在m/e191质量色谱图上的确认

Fig. 2 Identification of gammacerane peak by means of mass chromatogram

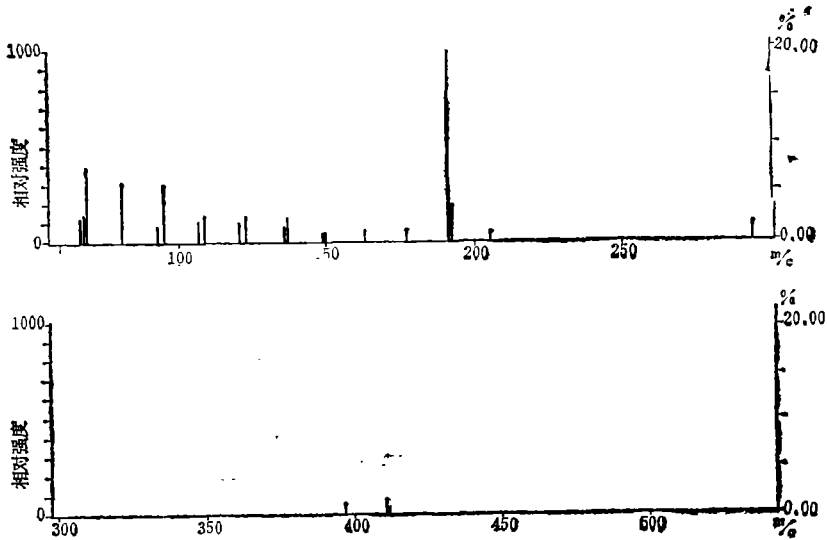


图 3 伽侖烷 (C₃₀H₅₂) 质谱图

Fig. 3 Mass spectrum of gammacerane

为伽侖烷 (C₃₀H₅₂)，属五环三萜烷，其结构为五个六圆环的三萜烷 (图 1)。该峰是依据其在色谱图中的保留时间，质谱图的特征，并参考前人的工作而确认的，由于没有标样，没有进行标准伽侖烷样品的检验。

伽侖烷在m/e191质量色谱图上，位于C₃₁升藿烷与C₃₁升莫烷之间，是容易区别的，

伽佻烷分子式为 $C_{30}H_{52}$ ，分子量为412，而升藿烷及升莫烷分子式均为 $C_{31}H_{54}$ ，分子量为426，在相应的质量色谱图上，可以明显的区分出来（图2）。在质谱图上可以看到，伽佻烷的特征，其基峰为 $m/e191$ ，分子峰为 $m/e412$ ，无 $m/e369$ 碎片峰（图3）。虽然其质谱图与奥利烷相似，但两者仍有差异，伽佻烷的 $m/e69/81 > 1$ ， $m/e109/123 > 1$ ¹⁾，而奥利烷的 $m/e69/81 < 1$ ， $m/e109/123 < 1$ 。另从色谱保留时间上也可判断，如色谱柱固定相为OV-1，伽佻烷的卡瓦指数（Kovats Index）为3200，奥利烷卡瓦指数为3137，如果色谱柱固定相为Dexsil-300，它们的卡瓦指数分别为3413、3283，也就是说在色谱分析时，奥利烷应先于伽佻烷被洗脱出来。

应该说明，伽佻烷与 $17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 藿烷的保留时间极为相近，而且质谱特征及分子量几乎一致，此时用色谱-质谱法区分，通常是困难的。笔者是根据藿烷或甾烷所提供的成熟度来确定，如为未成熟的生油岩，则此位置上常出现 $17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 藿烷，成熟者此构型藿烷不存在，此位置上为伽佻烷。对未成熟生油岩，既有伽佻烷，又有 $17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 藿烷，此位置一般能出现互相紧靠的二个峰尖，伽佻烷在前， $17\beta(H)$ 、 $21\beta(H)$ 藿烷在后，该识别方法只适于初期成岩阶段，有机质未成熟的样品。

二、伽佻烷为陆相特征标记物

通过对我国陆相沉积盆地中，新生代的原油及岩石抽提有机质 $m/e191$ 质量色谱图的分析研究，均见有伽佻烷的分布，其中含量高低不同（图4），从图中可见泌阳凹陷下第三系原油及沉积岩抽提有机质中，伽佻烷含量较高，鄂尔多斯盆地侏罗系含量较低，松辽盆地白垩系含量中等，可能与有机质沉积时的环境及类型有关。通过对少量海相样品分析，如南疆柯平曲一井石炭系原油，没有发现伽佻烷（杨志琼等，1982）。江苏的句容坳陷三叠系海相原油及岩石抽提有机质中，也没有发现伽佻烷（尚慧芸、徐伟民，1982），这与国内外文献报导是一致的。在国外已发表的有关海相原油及生油岩研究文献中，尚未见有关伽佻烷的报导。如美国Seifert, W、K、已发表有关加利福尼亚州圣华金河谷附近的原油，阿拉斯加州普鲁德霍湾石炭系—白垩系的原油及生油岩，以及海湾（Culf Coast）油田的原油，均未见伽佻烷。Mackenzie A. S., 等研究了法国巴黎盆地的白垩系下杜尔阶页岩，也没有发现伽佻烷的分布。此外，对非洲尼日尔河三角洲的原油及生油岩样品（海陆交互相）的研究，也没有见过有关伽佻烷的报导。在美国尤英塔盆地绿河页岩中，见到有关伽佻烷的报道^[1, 2]但它是属陆相沉积盆地湖相沉积地层。在我国江汉盆地、松辽盆地、济阳坳陷等均见有伽佻烷分布（杨志琼、孔庆云、史继扬等，1982），几乎每一个陆相盆地原油及生油岩，都有伽佻烷分布。

有机地球化学家埃格林顿(Eglinton, G.)和著名生物标记物专家Seifert, 1982年来华讲学时，都曾提到到目前为止伽佻烷未在海相地层中发现，只发现在陆相地层中。研究表明，我国陆相原油和生油岩抽提有机质中，伽佻烷含量丰富，是陆相原油和生油岩的重要特点之一。从目前掌握国内外的研究资料分析认为：伽佻烷为陆相原油及生

1) 史继扬, 1982, 有机地球化学学术会议论文摘要

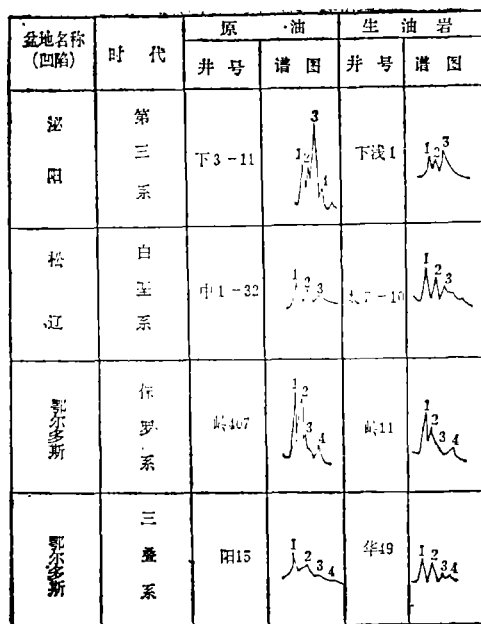


图4 陆相原油及生油岩抽提有机质中伽佻烷的分布

Fig. 4 Distribution of gammacerane in crude oil and extract of source rocks in terrestrial sediments

油岩的特征生物标志之一。

三、伽佻烷的相对丰度与沉积环境和有机质类型的关系

我国原油及生油岩抽提有机质中伽佻烷的丰度变化与沉积环境和有机质类型，有一定的内在联系（表1）。有以下几种情况。

（一）盐湖相沉积 盐湖相生油岩抽提有机质和原油中的伽佻烷最丰富，如江汉盆地下第三系潜江组原油中，在m/e191质量色谱图上，其伽佻烷峰的强度接近于 17α （H）， 21β （H）-藿烷，伽佻烷与 17α （H）， 21β （H）-30-升藿烷20S峰高的比值为3.64。在王4-11-3井第三系潜江组岩样中，伽佻烷的强度高于藿烷¹⁾，又如柴达木盆地跃深7井原油其伽佻烷与 17α （H）、 21β （H）-30-升藿烷20S峰高的比值为1.78。

陆相盐湖相沉积岩抽提有机质及原油中伽佻烷含量高，其原因可能有三，①在盐湖湖水中有一种既抗盐，又含丰富四膜醇的原生动物比较发育，为这些生油岩提供了伽佻烷的前驱物质。②鉴于在一些陆生植物中发现有四膜醇的存在，这些四膜醇在一定程度上溶解于水。溶解有四膜醇的地表水、地下水及河水汇集在湖盆中，湖水盐度大有利于这些有机化合物的保存，随着湖水浓缩，使这些化合物的浓度增加，作为 C_{30} -藿烷的主要生源的兰绿藻和细菌，由于湖水中盐度高，不如在正常的湖水中发育繁殖的那么快，

1) 杨志琼等，1982，有机地球化学学术会议论文。

致使伽玛烷的前驱物的含量优势增强。③某些植物中的萜类化合物,如芒柄蜡素在硫酸、盐酸作催化剂下,经过氧化及还原反应变成四膜醇,作者设想,盐湖沉积物中含有复杂的无机盐类,在成岩过程中又经过氧化—还原反应,或许会使某些萜类化合物,转化为伽玛烷的前驱物——四膜醇,致使它的生油岩和原油中伽玛烷的含量增加。

(二)半深水—深水湖相沉积 我国陆相第三系原油中伽玛烷的丰度,多属中等(表1)。其相应的油源岩属混合型有机质或腐泥型有机质,为半深—深水湖相沉积。表征了湖盆中生物发育,这些湖泊周围的河系带来了十分丰富的陆源有机质,为湖相沉积物中提供了生源基础,生物种属较盐湖中更为丰富,作为C₃₀-藿烷主要生源的兰绿藻在淡水湖中大量繁殖,故生成伽玛烷的前驱物总量比盐湖高。但其保存条件不如盐湖好,容易被氧化,也易被细菌等低等生物改造。所以会造成伽玛烷与C₃₀藿烷相比的相对弱勢。

(三)沼泽相、浅水湖相沉积 在研究的样品中,凡属沼泽相、浅水湖相油源岩及原油,伽玛烷的相对丰度均低,该沉积相带生油岩有机质多属腐殖型、腐殖-腐泥型(表1)。这是由于沼泽相、浅水湖相沉积时,水浅而多为淡水,其有机质来源、水生生物不如半深水—深水湖相沉积时丰富,而且有部分高等植物加入,也不利于形成伽玛烷的先驱物保存,故其生成伽玛烷的前驱物总量,较前述两类沉积中低。

伽玛烷相对丰度较低,也有其他因素引起,黄骅坳陷港315井原油,其油源岩为半深—深水湖相沉积,其伽玛烷丰度较低(表1),可能是由于原油随热力作用加强,成熟度增高引起的。

表1 伽玛烷相对丰度与沉积环境和有机质类型关系

Table 1 Relation of gammacerane with the sedimentary environment and type of organic matters

盆地(凹陷)名称	时代	井号	层位	样品类型	伽玛烷 (相对丰度)	油源岩	
						有机质类型	沉积相
辽河西部	第三系	双6	Es	原油	++	混合型	半深—深水湖相
黄骅	"	港315	"	"	+	"	"
冀中	"	坝28	"	"	++	"	"
济阳	"	营23	"	"	++	"	"
泌阳	"	下3—11	Eh	"	++	"	"
江汉	"	江—王西 ₁₂ —11	Eg	"	+++	"	盐湖相
柴达木	"	跃深7	E	"	+++	"	"
松辽	白垩系	中1—32	K _{13n1}	"	++	腐泥型	半深—深水湖相
鄂尔多斯	侏罗系	岭407	J	"	微	腐殖型	沼泽相
鄂尔多斯	三叠系	华50	T	"	+	混合型	半深—深水湖相
旬容	"	容2	T ₁	"	0	腐泥型	海相
塔里木	石炭系	曲1	C	"	0	"	"
沾化	第三系	义21	Es	油页岩	+++	混合型	陆相
江汉	"	王4—11—3	Eg	岩石	++	"	盐湖相
济阳	"	营10	Es	"	++	"	半深—深水湖相
鄂尔多斯	侏罗系	岭11	J	"	微	腐泥型	沼泽相
鄂尔多斯	三叠系	华49	T	"	+	混合型	半深—深水湖相

(四)海相沉积 在所研究的样品中,凡属海相原油及岩石抽提有机质中,尚没有发现伽玛烷的分布(表1),此外还有表中没包括的国内一些海相岩石样品抽提有机质的分析结果。海相有机质多属腐泥型、腐殖—腐泥型,而分析样品时代较陆相样品老(三叠纪、石炭纪)这是不是引起伽玛烷低的原因?我们文中也曾提到伽玛烷与成熟度的关系,而我们引用的样品虽时代较老,但埋藏较浅,有机质成熟度并不算高,无伽玛烷分布,可能主要是由于海相沉积时,缺乏形成伽玛烷的先驱物质,这一问题还值得进一步探讨。

四、伽玛烷的相对丰度与有机质成熟度的关系

伽玛烷相对丰度除与沉积环境和原始生物种属有关外,还与有机质的成熟度有一定联系,有机质成熟度低,伽玛烷相对丰度高,随有机质成熟度增高,伽玛烷的相对丰度降低。从图5中可见,伽玛烷随埋藏深度的增加,有机质成熟度增高,相对丰度逐渐减少。伽玛烷/藿烷比值从1—4号样品,埋深由1214米增加到2853米,该比值由1.79降至0.08。表明伽玛烷的相对丰度与有机质成熟度有关。从其它反映有机质成熟度的参数,可以得到佐证,如饱和烃的含量随埋深增加,由9.8%增至33.63%,藜烷 $C_{31}22S/C_{31}22R$ 比值随埋深增加,该比值逐渐升高,由0.59—1.79—1.52。藿烷/莫烷比值、甾烷 $C_{29}-5\alpha-20S/C_{29}-5\alpha-20R$,重排甾烷/正常甾烷比值,也有类似的变化比值,由图5中可以看出,1和2号样品为不成熟的,3号样品属低成熟,4号样品为成熟的,以上资料表明:伽玛烷的相对丰度,是随有机质的成熟度增高而降低。应当指出:其相对丰度的变化,影响因素是多方面的,一般在相同层位,有机质类型相似条件下,伽玛烷的相对丰度,随有机质成熟度增加而降低,而在一些地区并存在上述的规律性,可能是由于沉积环境,有机质差异而引起的,这是值得进一步探索的问题。

五、关于伽玛烷生源的初探

伽玛烷为陆相特征生物标志化合物,是由四膜醇(Tetrahymanol)在成岩作用下还原而成的,这种四膜醇既存在于动物体中,也存在于植物体中。根据最新的研究资料表明,它主要有三种来源:一来源于原生动物,Mallory, F. B.等(1963)曾经从带鞭毛的梨形四膜虫(*Tetrahymena pyriformis*)的非皂化类脂类的馏分中得到这种醇类,并且用核磁共振,证实了它具有伽玛烷的骨架;二来源于陆生植物:Zander, J. M.等(1969)曾经从蕨类植物(*Oleandra wallichii*),用Mallory相同的萃取法,得到四膜醇,这种四膜醇的物理化学特性与从梨形四膜虫得到的四膜醇完全一样;三来源于陆生植物中的有机物质,经生物合成作用转化而成。

我们认为上述三种来源基本上可以解释伽玛烷在原油和沉积岩抽提有机质中的分布。第一种是来源于水生动物,这种低等动物适宜于在湖水中大量繁殖,尤其在半咸水—咸水中更为丰富。随着沉积环境条件的变化,这种低等水生动物大量死亡,使四膜醇进入沉积物,随着成岩作用进行,有机质成熟度的提高,而演变成伽玛烷。我国中、新


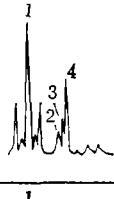
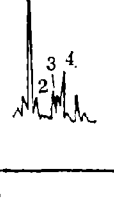
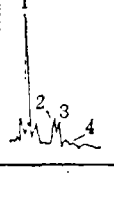
井号	井深 (米)	层位	谱图	饱和烃%	伽 烷 甾 烷			
					C ₃₁ 22S	17 α 藿烷	γ 烷	C ₂₉ 5 α 20S
					C ₃₁ 22R	莫烷	17 α 藿烷	C ₂₉ 5 α 20R
广4-11-3井	1211.51— 1234.49	Eq ²		9.80	0.51	3.5	1.79	0.51
广27井	1917	Eq ³ ₁		15.75	0.79	3.0	0.56	0.35
黄8井	2383.5	Eq ³ ₄		28.96	1.25	6.5	0.34	0.68
广4-13	2853.5	Eq ⁴ ₃		33.63	1.52	7.0	0.08	0.93

图5 江汉盆地不同埋深生油岩中伽烷甾烷丰度的变化

(据杨志琼等人资料编)

Fig. 5 Changes in gammacerane abundance with the burial depth of source rocks of Jiangnan Basin

生代沉积盆地中的半深—深水湖相油源岩的原油中,均见到比较丰富的伽烷甾烷,这是对第一种来源论点的有力支持。后来两种来源,都来自于陆相高等植物中的有机质,它可以解释一些在盆地边缘相沉积岩中和偏腐殖型的生油岩中,含有伽烷甾烷的现象。

对于海相原油及沉积岩中抽提有机质中还没发现伽烷甾烷的问题,因后两种四膜醇的高等植物来源是容易解释的。但我们认为,应该把陆缘沉积物与三角洲沉积物作为例外,因为这两种沉积物中陆源高等植物的信息十分丰富。对于四膜醇的水生生物来源,则不好解释海相原油与沉积岩抽提有机质中无伽烷甾烷的现象,因为海洋中低等原生动物的发育。看来,或许是形成伽烷甾烷的原生生物,只适宜于湖水中大量繁殖、保存。这有待今后进一步研究。

结 论

1. 在陆相原油及沉积岩抽提有机质中普遍发现有伽佉烷，而在海相原油及沉积岩抽提有机质中均无分布。因而，伽佉烷为陆相特征生物标志物之一。

2. 伽佉烷在陆相原油及沉积岩抽提有机质中的相对丰度有较大差异，主要受沉积环境及原始有机质的性质控制。但在相似的沉积环境及有机质类型的条件下，伽佉烷的相对丰度，则随有机质成熟度的增高而降低。

3. 陆相原油及沉积岩抽提有机质中伽佉烷的存在，看来是与湖水中特定的原生生物及高等植物的有机质有关，这有待于今后加强对伽佉烷有关的湖生原生生物及高等植物的研究，以及模拟实验，以进一步追索陆相成油原始母质的特征。

4. 伽佉烷为一良好的石油地球化学指标，可以用来表征沉积环境、有机质成熟度、油源对比等。

唐琳仙对原油样品进行了族组分分析，贾风英、童育英等参加了色谱-质谱分析工作，在此一并致谢。

(收稿日期1983年5月11日)

参 考 文 献

- [1] Henderson W. and Steel G. 1972, Isolation and characterization of a triterpenoid alcohol from the Green River Shale. *Nature*. 238. pp.148-150.
- [2] Henderson W, Wollrab V., Eglinton G., 1968, Identification of steroid and triterpenes from a geological source by capillary gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *Chemical Communications*. pp.710-712.
- [3] Seifert W.K. and Moldowan J.M. 1978, Applications of sterane, terpane and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 42. pp.77-95.
- [4] Seifert W. K. , Moldowan J. M. and Jone R. W. , 1980, Application of geological marker chemistry to petroleum exploration. *Proc. 10th World Petroleum Congr. , Romania, September 1979.*
- [5] Seifert W. K. and Moldowan J. M. 1979, The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 43. pp. 111-126.
- [6] Mackenzie A. S. , Patience R, L. , Maxwell J, R. and Vandenbroucke M. , Durand B. , 1980, Molecular Parameter of maturation in the Toarcian Shale, Paris Basin, France-I. Changes in the configurations of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44. pp. 1709-1721,
- [7] Ekweozor C. M. , Okogun J. I. Ekong D. E. U. , and Maxwell J. R. 1979, Preliminary organic geochemical studies of samples from the Niger Delta (Nigeria). II. Analyses of shale for triterpenoid derivatives, *Chemical Geology*, 27. pp. 29-37.
- [8] Tsuda Y. , Morimoto A. , Inubushi Y. , with Mallory F, B. , and Gordon

J. L. 1965, The synthesis of tetrahymanol, Tetrahedron Letters, pp. 1427.

GAMMACERANE AS A BIOMARKER IN TERRESTRIAL CRUDE OIL AND SOURCE ROCKS

Shang Huiyun and Jiang Naihuang

(Scientific Research Institute of Petroleum
Exploration and Development, Beijing)

Abstract

Gammacerane in crude oil and source rocks belongs to a pentacyclic triterpane series and occurs at the eluted peak between $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -30-homohopane $20R$ and $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -30-homomortane on m/e 191 mass chromatogram. It has not been found in marine crude oil and source rocks. This compound is one of the terrestrial markers of sedimentary facies.

The study of crude oil and source rocks from terrestrial sediment in our country shows that gammacerane is distributed in the terrestrial crude oil and source rocks with different abundance, depending on the corresponding sedimentary environment, the type and maturity of organic matters, etc. Usually, a great abundance of gammacerane presents in the samples of a sapropelic kerogen or humic-sapropelic kerogen, existing in semideep or deep water sediments, especially in shales deposited in the salt lakes, and the less presents in the shallow water sediments of lake facies and swamp facies in sapropelic-humic kerogen. In the case of the same type of kerogen, the abundance of gammacerane decreases with the increase of the function of thermodynamics and the maturation of organic matters as well as the buried depth of crude oil and sedimentary rocks.

According to the distribution of gammacerane in the sediments and the recent tetrahymanol as a precursor of gammacerane in the recent plants and animals, the author infers that the genesis of gammacerane is as follows:

1) It originates from the protozoan living in the terrestrial lake. 2) It originates from higher plants such as fern. The tetrahymanol in these plants is brought into the lakes by the surface water and groundwater, and deposited with other matters. The tetrahymanol would be more abundant with the increase of concentration of salt in the lake water, because aquatic algal, from which hopanoid mainly derived, decreased and the preservation of the organic matters in the water or sediments improved. This is the reason for the highest concentration of gammacerane in the salt lake sediments. 3) It originates from the composition of some terpenoid in the continental plants.

The author considers that gammacerane is a better indicator in petroleum geochemistry. It can be used to indicate sedimentary environment, type of kerogen, maturation of organic matters, and can be applied to indicating correlation between source rocks and crude oil with specific geological and geochemical conditions.