

沉积岩和原油中四环萜烷的 地化意义初探

黄绍甫 林金河 韦东 阙慧娟

(广西石油勘探开发指挥部科研所)

内容提要 本文对陕甘宁盆地和广西百色盆地中、新生代原油和生油岩中的两类四环萜烷-17, 21-开环萜烷($C_{24}-C_{27}$)和8, 14-开环萜烷($C_{27}-C_{30}$)的成因和地化意义进行了探讨。这两类四环萜烷的成因均与萜烷型五环三萜烷先驱物的降解有关, 但8, 14-开环萜烷类主要是热解作用的产物。它们均可应用于油源对比和沉积有机质成熟度方面的研究。提出了一项反映沉积有机质成熟度的新分子参数(C_{30} 开环萜烷/4-甲基 C_{29} 萜烷)。

主题词 四环萜烷 油源对比 成熟度 陕甘宁盆地 百色盆地

第一作者简介 黄绍甫 男 30岁 工程师 石油有机地球化学

近来, 有关两个新系列的四环萜烷在沉积岩和原油中分布的报道引人注目。J. M. Trendel等(1982)^[5]报道了一个17, 21-开环萜烷的四环萜烷新系列($C_{24}-C_{27}$)的出现; J. M. Schmitter等(1982)^[3]亦报道了四环的8, 14-开环萜烷新系列($C_{27}-C_{30}$)的存在。关于这两个四环萜烷新系列的成因及地化意义, 目前尚在研究之中。笔者在研究陕甘宁盆地和广西百色盆地中、新生界的原油和生油岩中的生物标记烃类时, 也发现了这两类新的四环萜烷系列。本文试图结合这两个陆相沉积盆地的实际资料, 对上述两类四环萜烷的地化意义及应用作一探讨。

一、实 验

1. 样品预处理和仪器分析

将岩石氯仿抽提物和原油经柱层析得到饱和烃馏分, 然后直接用饱和烃进样进行GC, Finigan 9610-MS Finigan 4000色谱分析。色谱柱为涂OV-1的玻璃毛细管柱(25m × 0.25mm内径), 柱温范围从50—260℃, 程序升温6℃/min, 氦气作载气。质谱离子化电压为70eV, 发射电流350μA, 源温250℃。由Finigan Incos 2300系统获取和处理数据。

2. 化合物的鉴定:

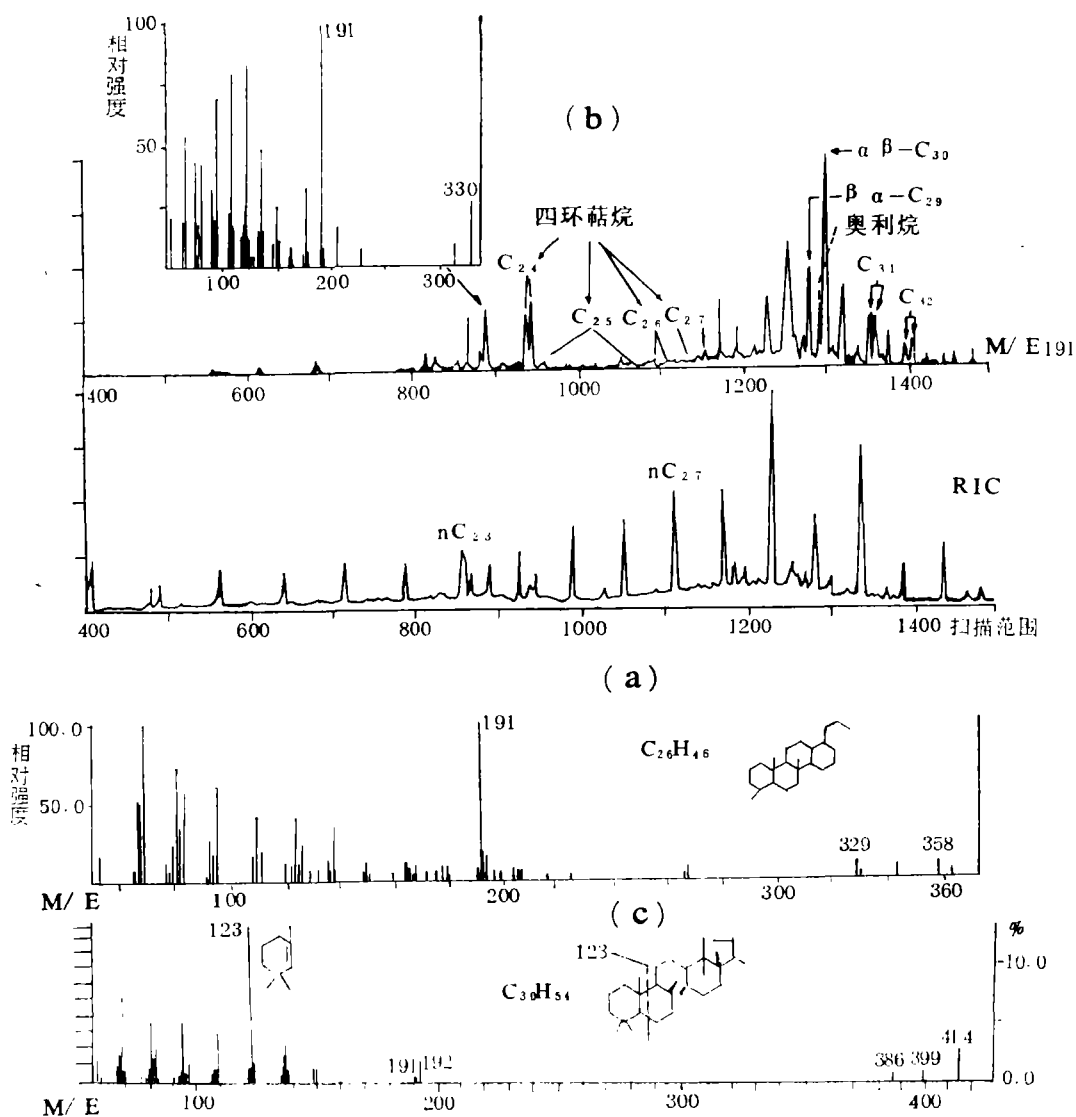
采用与文献质谱及保留时间资料对比的方法进行。1) C_{24} — C_{27} 的17, 21-开环藿烷。此系列一般出现于 nC_{23} — nC_{27} 之间, C_{24} — C_{27} 四环藿烷的分子离子峰分别为 m/e 330、 m/e 344、 m/e 358及 m/e 372, 质谱基峰为 m/e 191。除 C_{24} 外, 其他三个四环藿烷的特征碎片尚有 m/e 329(相当于断掉侧链的碎片)(图1a、b)。2) C_{27} — C_{30} 的8, 14-开环藿烷。这类四环藿烷的特征碎片为 m/e 123。此系列目前已知的碳数范围为 C_{27} — C_{30} (一般缺 C_{28} , 这与五环藿烷类中一般缺乏 C_{28} 的情况类似), 相应的分子离子分别为 m/e 372(C_{27})、400(C_{29})及414(C_{30})(图1c)。尽管在分子离子数上, 8, 14-开环藿烷类与目前已知的甾烷系列(C_{27} — C_{29})、4-甲基甾烷系列的 C_{28} 和 C_{29} 及芒柄花根烷(C_{30})是相同的, 可以采用结合保留时间和对 m/e 123、191、217、231以及各个分子离子系列的质量色谱图进行共同分析的方法, 区分出不同类型的化合物, 从而确认出8, 14-开环藿烷系列。

二、结果与讨论

1. C_{24} — C_{27} 的17, 21-开环藿烷

F.R.Aquino等(1983)^[1]对采自法国(阿奎坦盆地)、危地马拉、伊拉克、利比亚、突尼斯及美国等地约40个油样和岩样(侏罗系到第三系, 大多为碳酸盐岩)的研究结果表明, 这类四环藿烷也是原油和沉积岩中一种普遍存在的生物标记物, 有的还以五环三藿烷类同样数量级的丰度而出现。

笔者在广西百色盆地下第三系的陆相生油岩中亦检测出了这类 C_{24} — C_{27} 的四环藿烷, 其中 C_{24} 四环藿烷的丰度之高在国内也是罕见的, C_{25} — C_{27} 的四环藿烷一般含量甚微(图1.b, 2)。此外, 还检测出了一个结构尚未确定的 C_{24} 四环藿烷, 它出现的丰度一般较高。根据它所出现的位置及质谱特征, 推测它可能是 C_{24} 四环藿烷的一种异构体(图1.b)。关于 C_{24} — C_{27} 四环藿烷的成因, J.M.Trendel等(1982)^[5]和 F.R.Aquino等(1983)^[1]认为至少有三种可能的来源:(1)在地质成熟过程中, 五环藿烷先驱物的热催化降解;(2)微生物打开藿烷类化合物的E环, 例如在早期成岩作用阶段17(21)-藿烷氧化后, 随之经地球化学作用还原为相应的烷烃;(3)先质角鲨烯的环化作用至D环停止, 产生四环的先驱物, 并经地球化学作用进一步还原, 在这种情况下, 四环藿烷表现为一类新的细菌成分。研究发现, 百色盆地下第三系陆相生油岩中的 C_{24} — C_{27} 四环藿烷的分布是相当有趣的。这类四环藿烷仅出现于低阶煤和腐殖型生油岩中,(在渐新统百岗组腐殖型生油岩中尤为丰富), 而且这些含四环藿烷的腐殖型生油岩均为不成熟的。其不成熟特征表现在正烷烃碳优势指数CPI值均 >1.50 , $Ro\% < 0.5$, 甾烷中的 $C_{29}20S$ 丰度很低, 而藿烷系列的丰度很高, 藿烷的 $C_{31}22S/22R < 1.0$ 。更为明显的是, 褐煤中还出现了藿烯(图2)。但在那些成油性质较好的、属腐泥型或腐殖-腐泥型的那读组(E_2n)生油岩中, 不管其是否成熟, 均没有这些四环藿烷。这种现象是否说明, 百色盆地这种有趣的四环藿烷分布, 可能与第三纪某个特定时期所发生的微生物降解作用有关。这些四环藿烷在纵向上所出现的层段(E_2n^3 — E_3b), 是一套以沼



- a) 广西百色盆地下第三系生油岩中 C_{24} - C_{27} 四环萜烷
 b) 广西百色盆地下第三系生油岩中 C_{24} - C_{27} 四环萜烷 (百20井, E₃b, 1441—1448米)
 c) 陕甘宁盆地中生界原油和生油岩中的8, 14-开环萜烷

图1. 几个生油岩、原油的质谱图

Fig. 1 Mass spectrum of source rock and crude oil

- a) C_{24} - C_{27} Tetracyclic terpanes in the Early Tertiary source rocks in Baise Basin
 b) C_{24} - C_{27} Tetracyclic terpanes in the Early Tertiary source rocks in Baise Basin (Bai-20 Well, E₃b, 1441—1448m)
 c) 8, 14-secohopanes in the Mesozoic crude oils and source rocks in Shaanganning Basin

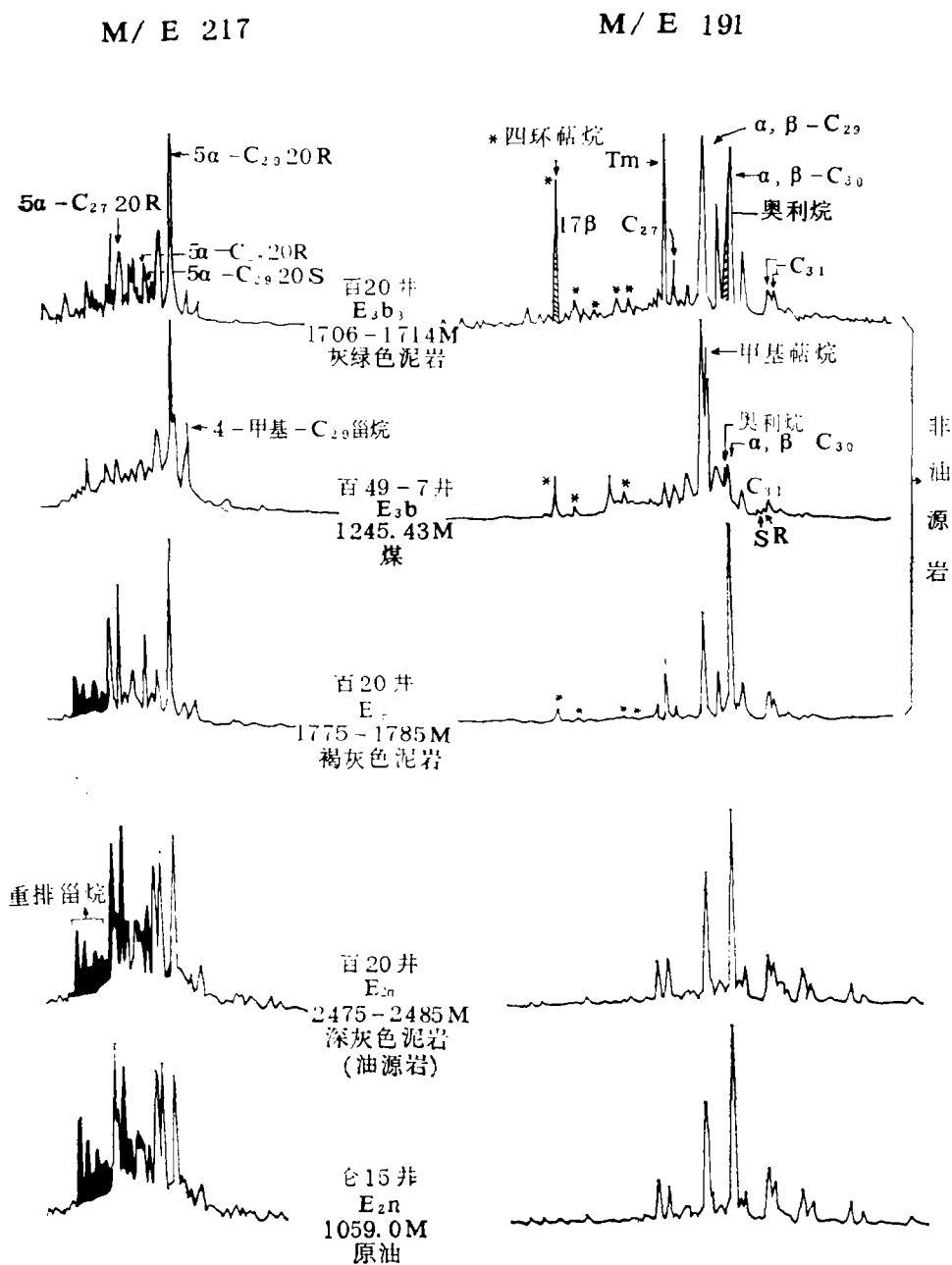


图2 广西百色盆地下第三系油岩和煤中的四环萜烷 $C_{24}-C_{27}$ 的分布及油源对比关系图
 Fig.2 Distribution of tetracyclic terpanes ($C_{24}-C_{27}$) in the Early Tertiary source rocks and coals in Baise Basin, and the relationship of oil/rock correlation

泽相为主的浅湖-沼泽相含煤建造沉积,这种呈弱酸性的水介质条件有利于微生物降解作用发生。对这种推测有利的是,干酪根镜下观察结果亦表明,这些含四环萜烷的属腐殖型或腐泥-腐殖型生油岩中的植物成分均遭受过强烈的降解作用。由此看来,百色盆地这些 C_{24} - C_{27} 的四环萜烷可能是微生物降解作用的产物。它们是在成岩作用早期,由微生物降解作用打开先驱物藿烯的E环,随后经地球化学作用还原成相应的烷烃。

在油源对比研究中,笔者发现这些特征的四环萜烷具有显著的地球化学标记作用。在百色盆地的油源对比研究中,正是主要根据这些特征的四环萜烷的存在与否,并结合其他生物标记物分子参数,较好地确定了百色盆地的油源关系:百色盆地不同层位的原油均来自于埋深 >1800 米的属腐泥型或腐殖-腐泥型的始新统那读组生油岩(二者均无 C_{24} - C_{27} 的四环萜烷),而渐新统百岗组(腐殖型)及那读组上部(腐殖型或腐泥-腐殖型)的暗色泥岩均不是油源岩(图2、表1)。用生物标记物判断的结果,与用其他常规地球化学参数对比研究的结果是一致的¹⁾。

2. C_{27} - C_{30} 的8,14-开环藿烷

由于这类四环的开环藿烷在结构上与五环三萜烷类的藿烷系列极为相似,不同的只是前者的C环是打开的,因此国外报道者都认为它们之间有着密切的成生关系。J. M. Schmitter等(1982)^[3]认为开环藿烷是由藿烷型五环三萜烷在热力作用下打开C环而形成的。这是由于藿烷结构中C环的8-14键较弱,如五环三萜烷的碎裂特征就是一个例证,其特征碎片 $m/e191$ 就是C环打开后形成的。实际上,从W. K. Seifert等(1978)^[4]对 C_{28} 双降藿烷结构的研究结果也可看出,C环的8-14键的键长要比其他键稍大。这样,在热力作用下,藿烷型五环三萜烷中的C环易被打开而形成8,14-开环藿烷类。显然,8,14-开环藿烷类的成因与热力作用有关。

笔者在陕甘宁盆地中生界的原油和生油岩也发现了这类8,14-开环藿烷。同时,笔者还研究了这些开环藿烷类在成熟度方面的应用效果。结果表明,8,14-开环藿烷类的丰度可以反映有机质的成熟度。近年来,国外已有采用分子离子谱来进行地化研究的例子,如Bjoroy, M.等(1983)^[2]。目前一般认为, $m/e414$ 为 C_{30} 的8,14-开环藿烷、4-甲基 C_{29} 甾烷及芒柄花根烷的分子离子,如前所述,可以根据保留时间和质谱特征将三者区分开。笔者发现,在不同成熟度的样品中,其 $m/e414$ 质量色谱图上的 C_{30} 开环藿烷和4-甲基 C_{29} 甾烷的丰度有着明显不同的分布。而且,随着成熟度的增加,这两个化合物的丰度呈现出规律性的变化(图3)。在不成熟的岩样中,4-甲基 C_{29} 甾烷(峰B)的丰度很高,而 C_{30} 开环藿烷(峰A)的丰度很低, C_{30} 开环藿烷/4-甲基 C_{29} 甾烷 $\approx 0.17-0.30$ 。随着热演化的继续、成熟度的增加,4-甲基 C_{29} 甾烷和 C_{30} 开环藿烷二者的比例发生着由前者 \approx 后者(峰A/峰B $\approx 1.0\pm$)、前者 $<$ 后者(峰A/峰B $= 1.0-2.0\pm$)到后者 $>>$ 前者(峰A/峰B $= 3.0-8.0$)这样一个循序渐进的变化(表2)。在高成熟的延长统长7段生油岩中, C_{30} 开环藿烷占绝对优势,而4-甲基 C_{29} 甾烷的

1)黄绍甫等,百色盆地油源对比研究,1985,2,未刊稿

表1 百色盆地油源对比分子参数表
Table 1 Molecula parameter of oil/rock correlation in Baise Basin

井号	层位	岩性	井深 (米)	值				烷		萘		备注
				$\frac{5\alpha-C_{27}(20R)}{5\alpha-C_{29}(20R)}$	$\frac{5\alpha-C_{28}(20R)}{5\alpha-C_{29}(20R)}$	β	$\frac{\sum C_{29}}{20S+20R}$ (%)	$\frac{5\alpha-C_{29}}{20S+20R}$ (%)	$\frac{T_m}{T_s}$	$\frac{C_{31}}{C_{29}}$	$\frac{22S}{22R}$	
1605孔	E _{3b}	油砂	353.32	0.68	0.33	44.8	47.1	1.28	0.13	1.46		
百30井	E _{3b}	原油	1055.0~1062.3	0.98	0.48	30.8	33.0	1.15	0.21	1.20		
仑15井	E _{2n}	原油	1059.0	0.91	0.34	51.1	49.2	0.88	0.10	1.40		
百4井	T ₂	原油	1303.6~1308.4	0.87	0.48	44.0	46.8	1.02	0.15	1.50		
百20井	E _{2n}	深褐色泥岩	1800~1910	0.53	0.42	34.1	18.0	1.64	0.23	1.20	油源岩	
百20井	E _{2n}	深褐色泥岩	2270~2235	0.84	0.48	40.0	35.7	1.47	0.14	1.43		
百20井	E _{2n}	深褐色泥岩	2475~2485	0.89	0.46	49.8	43.2	1.10	0.09	1.56		
百4井	E _{2n}	灰褐色泥岩	1200~1210	0.30	0.41	20.8	4.12	2.17	0.46	0.77	非油源岩	
百49-7井	E _{2n}	灰褐色泥岩	1495~1500	0.38	0.47	24.5	8.10	2.0	0.37	0.80		
1605孔	E _{3b}	褐灰色泥岩	334.29	0.15	0.29	25.0	11.40	10.0	0.59	0.95		
百20井	E _{3b}	灰褐色泥岩	1706~1714	0.43	0.23	26.7	12.30	15.7	0.62	1.00		

含量甚微(图3)。这两个化合物在丰度上的变化规律,是与其他反映成熟度的分子参数是平行的(表2)。C₃₀开环藿烷/4-甲基C₂₉甾烷的比值随成熟度的增高而增大,这意味着,8,14-开环藿烷系列的丰度增加,而4-甲基甾烷类的丰度降低。前者在丰度上的增加显然与热力作用打开藿烷型五环三萜烷中的C环有关。而后者则可能是热力作用使4-甲基甾烷中C-4位上的甲基脱除而变成C-4位上脱甲基的正常甾烷,故4-甲基甾烷系列的丰度降低了。因此,笔者认为,C₃₀开环藿烷/4-甲基C₂₉甾烷可用作一项反映有机质成熟度的新分子参数。

在百色盆地地下第三系的原油和生油岩中,不存在着这类C₂₇-C₃₀的8,14-开环藿烷,而在陕甘宁盆地中生界的原油和生油岩尤其是那些具较高成熟度的生油岩中,这类四环萜烷的分布较为丰富。这说明,8,14-开环藿烷类的大量出现可能与较高成熟度有关,故它们的丰度也许更适用于时代相对较老的生油岩成熟度方面的研究。看来,8,14-开环藿烷系列在研究有机质成熟度方面具有较大的应用潜力,值得进一步研究。

此外,反映C₃₀开环藿烷和4-甲基C₂₉甾烷丰度的m/e414质量色谱图,也可以用作油源对比研究中的“指纹”图。在陕甘宁盆地的陇东和灵盐两个地区中生界的油源对比研究中¹⁾,用m/e414质量色谱图对比的结果,与用碳同位素、其他甾、萜烷类及姥鲛烷和植烷的分布进行对比的研究结果是一致的,即陕甘宁盆地中生界纵向上的原油是同源的,它们均主要来自于上三叠系延长统的长₄₊₅-长₇段的生油岩,而侏罗系延安组泥岩不是油源岩。

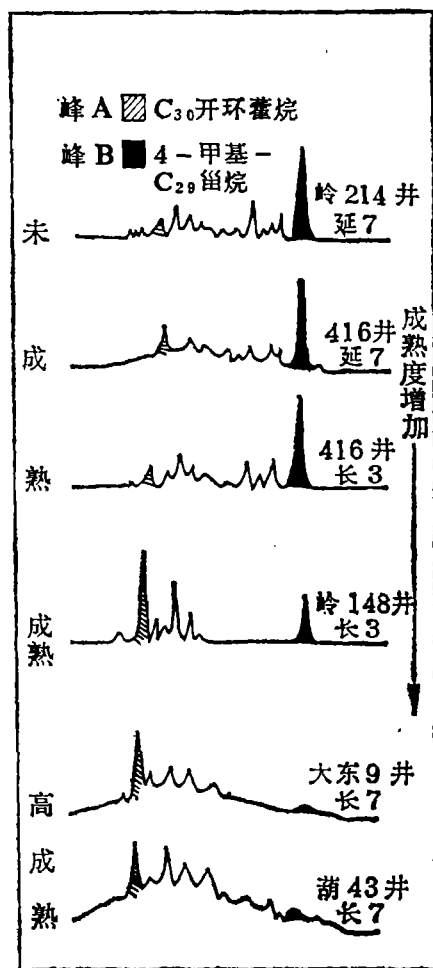


图3 C₃₀开环藿烷和4-甲基-C₂₉甾烷的相对丰度与成熟度的关系(M/E414)

Fig.3 Relationship between the maturity and the relative richness of C₃₀-secohopane and 4-methyl-C₂₉ sterane

1)黄绍甫,陕甘宁盆地中生界原油和生油岩中甾、萜烷的地球化学特征及应用。研究生毕业论文,1983.8,未刊稿。

表 2 8,14-开环藿烷、4-甲基甾烷的相对丰度与成熟度的关系

Table 2 The relationship between maturity and the relative richness of 8,14-secohopanes, 4-methyl sterane

样 品 (岩石)	层 位	C30开环藿烷(峰A)	C30藿烷	重 排 甾 烷	5 α ,14 β ,17 β -C29(20S+20R)	CPI	备注
		4-甲基-C29甾烷(峰B)	C30藿烷	5 α -(C27+C28+C29)20R	$\beta\beta$ C29(20S+20R) (%)		
岭214井	J ₁ 延 ₇	0.17	0.48	0.30	39.6		未成熟
416井	J ₁ 延 ₇	0.29	0.64	0.21	30.0	1.30	
416井	T ₃ 长 ₃	0.19	0.50	0.47	35.5		
岭11井	J ₁ 延 ₈	1.3	0.15	0.29	44	1.21	低成熟
岭59井	J ₁ 延 ₉	1.8	0.15	0.33	52.3	1.23	
岭148井	T ₃ 长 ₃	2.1	0.20	0.88	44.0		
葫43井	T ₃ 长 ₇	7.3	0.08	1.3	55	1.13	成熟~较
大东9井	T ₃ 长 ₇	8.0	0.09	1.65	51	1.03	高成熟

本文在成文过程中,得到了中国科学院贵阳地化所的傅家谟和向同寿、北京石油勘探开发科研院实验中心的贾凤英、姜乃煌、童育英及沈捷明、华北油田设计研究院生油室的王忠然和刘淑英等同志的大力协助和支持,部分内容蒙北京石油勘探开发科研院的黄第藩高级工程师审阅并提出宝贵意见,我部化验室生油组的谢佩英、黄颖及宁惠霞等同志在样品预处理方面付出了辛勤的劳动,在此一并致以感谢。

收稿日期 1985年8月19日

参 考 文 献

- [1] Aquino, F. R. et al., 1983, Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. in *Advances in Organic Geochemistry*, 1981, John Wiley and Sons Limited.
- [2] Bjoroy, M. et al., 1983, An oil/oil correlation study utilizing high resolution GC-MS. in *Advances in Organic Geochemistry* 1981, John Wiley and Sons Limited.
- [3] Schmitter, J. M. et al., 1982, *Geochim. Cosmochim. Acta*, V.46, N.10, p.2345-2354.
- [4] Seifert, W. K. et al., 1978, *Nature*. V.271, p.436-437.
- [5] Trendel, J. M. et al., 1982, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, V.1, N.5, p.304-305.

PRELIMINARY STUDY ON GEOCHEMICAL SIGNIFICATION OF TETRACYCLIC TERANES IN SEDIMENTS AND CRUDE OILS

Huang Shaofu Wei Dong Lin Jinhe Que Huijuan
(Scientific institute of petroleum exploration and development
headquartes, Guangxi Province)

Abstract

17,21-secohopanes ($C_{24}-C_{27}$) and 8,14-secohopanes ($C_{27}-C_{30}$) are two types of tetracyclic terpanes which were found recently. They have also been found when we studied the biomarker hydrocarbons of Mesozoic, Cenozoic crude oils and source rocks in Shaanganning Basin (Shaanxi-Gansu-Ningxia) and Baise Basin (Guangxi Province) by using GC-MS. This paper deals with the geochemical signification of these tetracyclic terpanes by combining the geochemical analytic data in terrestrial basins mentioned above.

It is very interesting for the distribution of 17,21-secohopanes ($C_{24}-C_{27}$) series in the Early Tertiary source rocks in Baise Basin, Guangxi Province. They only appeared in coals and source rocks which is immature and the type of organic matter belonging to IV and I_B, but they are absent in I type's and II_A type's source rocks. It is suggested that the distribution phenomenon is related to the microbial degradation which happened in the special period of Tertiary in this basin by the synthetic analysis of several geochemical data. These tetracyclic terpanes are passibled the products of biodegradation by broken E circle of precursor hopenes, and successively reducing into relative alkanes by geochemical action in the early diagenesis. This type of tetracyclic terpanes play an important marker part in geochemical charater in the oil/rock correlation of Baise Basin.

The origin of 8,14-secohopane ($C_{27}-C_{30}$) series is mainly related to heating action, they were derived from hopane type of pentacyclic triterpanes by broken C circle in latter It is suggested that the richness of 8,14-secohopanes can be used to reflect the maturation of sedimentary organic matter from our researching results in Shaanganning basin. We have come to the conclusion that C_{30} -secohopane/4-methyl- C_{29} sterane can be used as a new molecular parameter reflecting the mature level of sedimentary organic matter according to our researching results, the ratio increasing with the mature level of organic matters. Moreover, the M/E414 mass chromatogram reflecting the richness of C_{30} -secohopane and 4-methyl- C_{29} sterane can also be used

as the "fingerpriter fig." which can be used for oil/rock correlation.

It is suggested that vast appearance of 8,14-secohopanes may be related with higher heat action, because it's absent for 8,14-secohopanes in the Early Tertiary crude oils and source rocks of Baise Basin, but there are more contents of 8,14-secohopanes in the Mesozoic crude oils and source rocks which had higher mature level in Shaanganning Basin. Therefore, 8,14-secohopane series perhaps is more suitable for studying the mature level of sedimentary organic matter which is relative older in geological age.

首届青年沉积地质学术讨论会在成都召开

由四川省矿物岩石地球化学学会青年工作委员会组织筹办的“首届青年沉积地质学术讨论会”于1987年10月24至25日在成都召开。会议收到了来自全国生产、教育和科研等20多个单位的80余篇论文，从多学科、多层次、多角度探讨了沉积地质学的各个方面和发展趋势。其中涉及能源和固体矿产沉积地质的论文占绝大多数，反映了沉积地质学在国民经济建设中的地位和作用。论文的作者都是35岁以下的青年人，他们中有近年来在工作中崭露头角的副教授、讲师、工程师，也有在读的博士、硕士研究生，而更多的则是新近大学和研究生毕业，在工作中兢兢业业而又默默无闻的青年人。

两天的学术讨论会紧张、活跃，60多名与会代表积极、踊跃地宣讲了自己的新观点和新成果，并展开了热烈的讨论。可以说，这是一次全国范围内青年沉积地质学工作者的大盛会。这次会议的召开，将不仅对我国沉积地质学的发展起到促进和推动作用，同时它也将对调动我国青年科技工作者在社会主义“四化”建设中的积极性起到鼓舞作用。

郑和荣 宋春晖 供稿
