

盐湖盆地沉积有机质中的脱羟基维生素E

张水昌 黄汝昌

(石油工业部石油勘探开发科学研究院分院)

于心科

(中国科学院兰州地质研究所)

提要 脱羟基维生素 E (DHVE) 同系物及其异构体在盐湖盆地原油及生油岩的轻芳烃馏份中被检出。文章从有机立体化学角度对其结构进行了分析;并根据热力学原理,对该类化合物在地质体中的存在状态及演化规律进行了讨论。认为 DHVE 作为生物分子化石,不仅可反映有机质的热演化程度,而且也可作为膏盐沉积环境的特征生物标志。DHVE 在原油中的检出,对业已发现的未成熟原油的存在又是一个新的证据。

主题词 脱羟基维生素 E (DHVE) 异构体 构型 DHVE 比值 未成熟 盐湖环境。

第一作者简介 张水昌 男 27岁 工程师 有机地球化学。

引言

维生素 E (VE) 是植物油的重要组份。它具有六种结构型式— α 、 β 、 γ 、 δ 、 η 和 ζ , 但常见的只有 α 、 γ 和 δ 型三种。英国 Bristol 大学有机地化研究室首次在浅海沉积物中发现 α 和 γ 型 VE。尔后,脱羟基维生素 E (DHVE) 亦在古代岩石中被检出。

本文所报道的 DHVE, 产出于我国江汉盐湖盆地潜江凹陷下第三系潜江组 (Eq) 一些原油及生油岩的轻芳烃馏份中, 它们不但具有 α 、 γ 和 δ 型三种同系物, 而且还有相应的异构体存在。其分布规律和相对含量的变化具有明显的地球化学意义。

实验

采用柱层析法对脱除沥青质的岩石抽提物和原油族组份进行分离。用 70ml 正己烷冲饱和和馏份, 用 200ml 含 1% 乙醇的正己烷冲轻芳烃馏份。轻芳烃馏份使用 Finnigan-MAT4510 型 GC/MS/DS 联用仪进行检测。色谱条件: 30m \times 0.25mm 内涂 SE-54 熔融石英毛细管柱, 程序升温 80-300 $^{\circ}$ C, 4 $^{\circ}$ C/min, He 作载气; 质谱条件: 电子轰击源, 电子能量 70eV。

化合物鉴定根据保留时间和与 VE 标准质谱图对比及与盛国英等的 α 、 γ 和 δ 型 DHVE 质谱图对比而确认。所鉴定的每个化合物的基峰及分子离子峰均有质谱图证实。

结果与讨论

VE 是一类含氧化合物, 其结构如图 1 (a) 所示。由于苯环上 R 基团的不同, 故具有

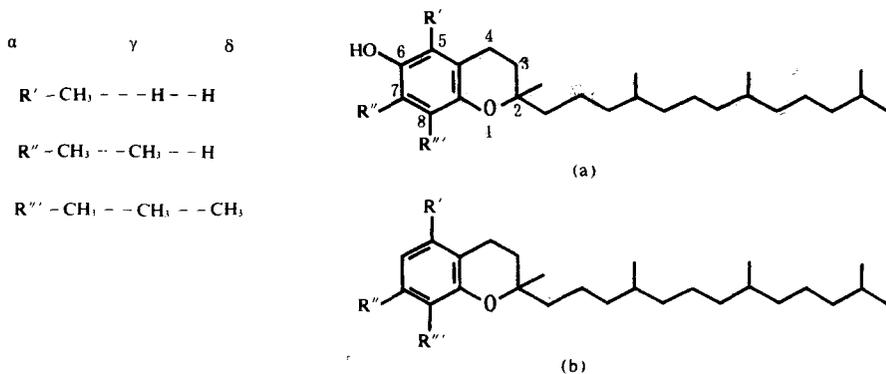


图1 VE和DHVE结构图

Fig.1 Structure of VE (a) and DHVE (b) .

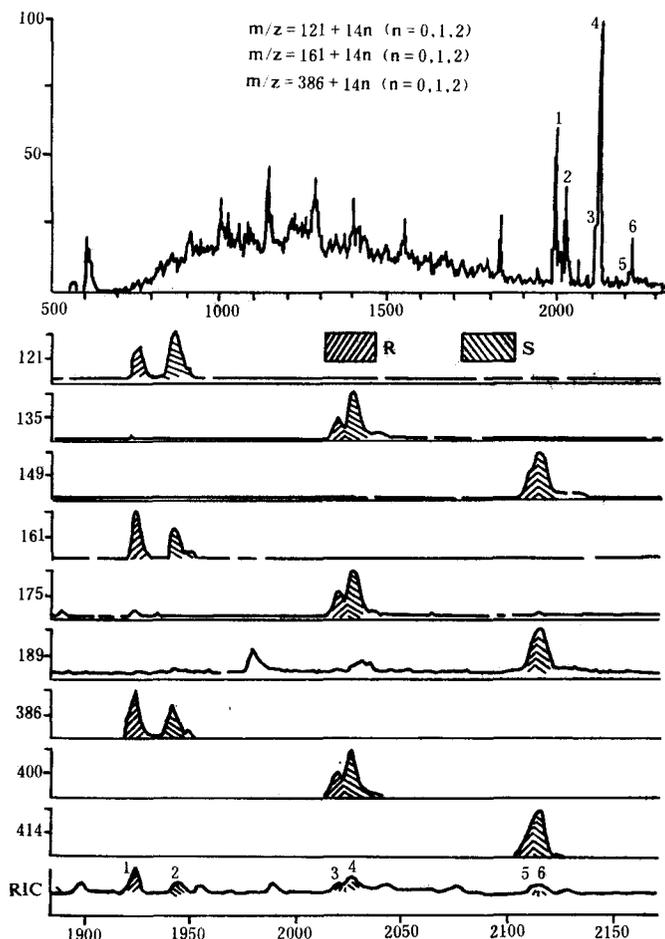


图2 轻芳烃馏份中DHVE多离子扫描图

Fig.2 Mass fragmentograms of α , γ and δ DHVE in light aromatic hydrocarbons of source rock.

三种同系物： α -VE、 γ -VE和 δ -VE。

DHVE由VE之C-6位上的羟基脱去所致(图1(b))。

1、DHVE的GC/MS特征

DHVE系列化合物主要存在于样品轻芳烃馏份的末端(图2)，图2为 α 、 γ 和 δ 型DHVE的多离子扫描图，各峰的质谱特征(图3)反映了氧杂萘满结构中较易断裂的C-O键与C-C键的位置，具有如下特点：(1)基峰 $M/Z = 121 + 14n$ ($n = 0, 1, 2$)；(2)较高的 $M/Z = 161 + 14n$ ($n = 0, 1, 2$)碎片强度；(3)具有 $M/Z = 386 + 14n$ ($n = 0, 1, 2$)分子离子峰；(4)出现端位断裂的 $M-43$ 异丙基碎片峰。基断裂机理如图4所示。

从图2中可以发现， δ 和 γ 型DHVE具有明显的异构体存在，并可由质谱图得到证实。如图3所示，峰1主要表现出基峰 $M/Z = 121$ 强度稍高于碎片 $M/Z = 161$ (96%)；而峰2的 $M/Z = 161$ 碎片强度仅为

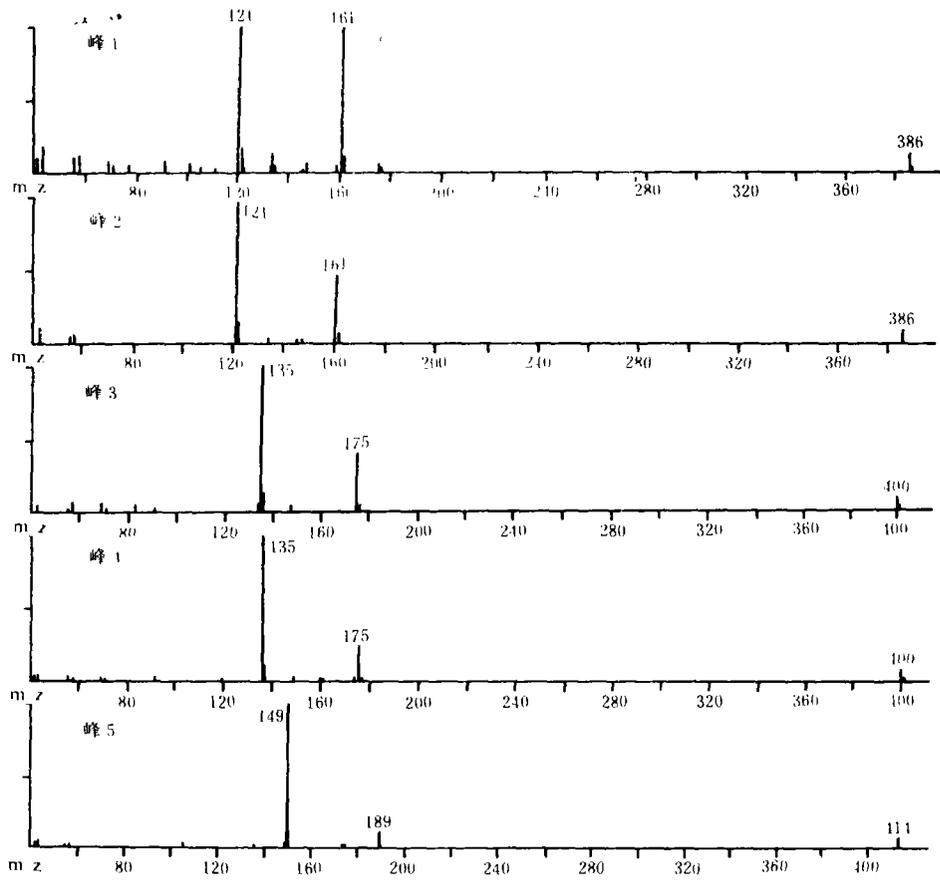
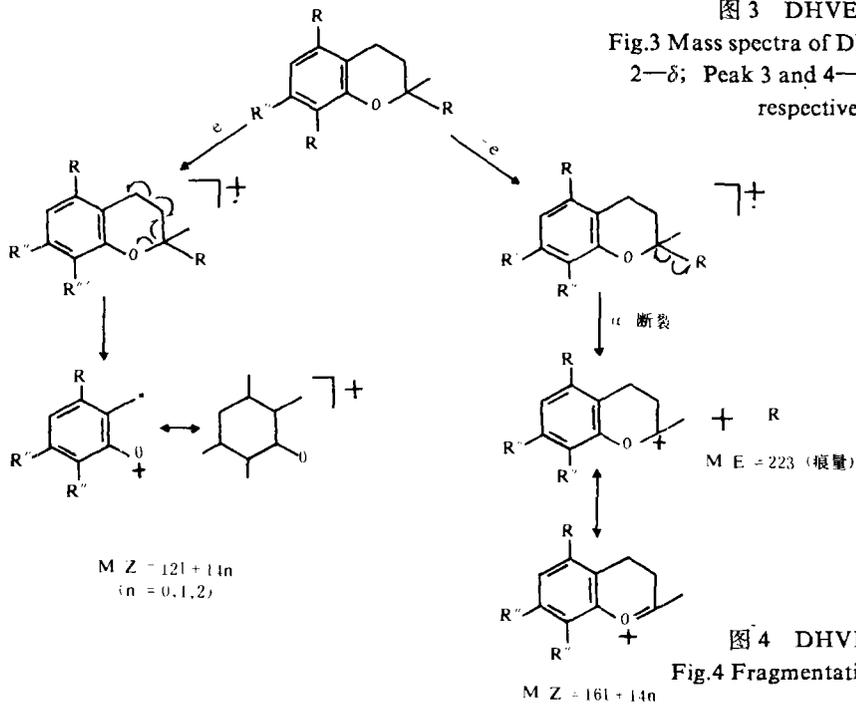


图 3 DHVE 质谱图

Fig.3 Mass spectra of DHVE, peak 1 and 2— δ ; Peak 3 and 4— γ ; Peak 5— α , respectively.



M/Z=121 的 47%，二者的分子离子峰均为 386。相似地，峰 3 的 M/Z=175 碎片强度为 41%，而峰 4 仅为 26%，它们的 M 为 400。峰 5 和峰 6 在所用色谱条件下未能完全分开。从碎片的断裂机理和强度的这种差异性来看，在 DHVE 结构的 C-2 位上很可能存在着差向异构现象，从而导致 DHVE 同系物各具有一对异构体。

2、DHVE 的立体化学

VE 具有许多个手征性碳原子，如 2-C, 4'-C, 8'-C 等，它们均为 R 构型^①。这里，笔者把 VE 中 C-2 位上 R 构型异构体称为 2R-VE (图 5, I)。可以推测，在有机质成岩作用阶段，由于粘土矿物的催化作用，2R-VE 脱除羟基转化成 2R-DHVE (图 5, II)。那么，随着埋深的增加，在热力作用下，R 构型是否会向 S 构型转化呢？

从图 5 可以看出，在 2R-DHVE 结构中，A、B、C 键与苯环的大 π 键位于同一平面上，这就限制了 2H-吡喃环翻转的可易性，在 2R-DHVE 结构中，长键异戊间二烯烷基 ($i\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) 位于直立 a 键上，而甲基 ($-\text{CH}_3$) 位于平伏 e 键上，由于 C-O 键长 (1.43Å) 的缩短 (相对于 C-C 键 1.54Å)，这种空间取向使直立式长链大基团更紧密地与 C₄ 位上的同向直立式氢接触，结果会使范德华排斥力增强，空间位阻效应增加，Baeyer 应变能增大，导致 C- $i\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 键相对更不稳定而容易发生断裂。而在 2S-DHVE 结构中 (图 5, III)，由于长键烷基在平伏 e 键上，上述影响因素明显变弱，从而使结构变得相对更稳定。所以，在质谱条件下，由于结构 II 的 C- $i\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 键相对于结构 III 的更易断裂，而导致 M/Z=161+14n (n=0, 1, 2) 碎片强度增大。在地质体中，在粘土矿物的存在和热力作用下，结构“拥挤”的 2R-DHVE 也很可能向结构“松散”的 2S-DHVE 转化 (图 5) 或优先被破坏。

由此可以推断， δ 、 γ 和 α DHVE 每一个同系物至少具有两个非对映异构体—2R 和

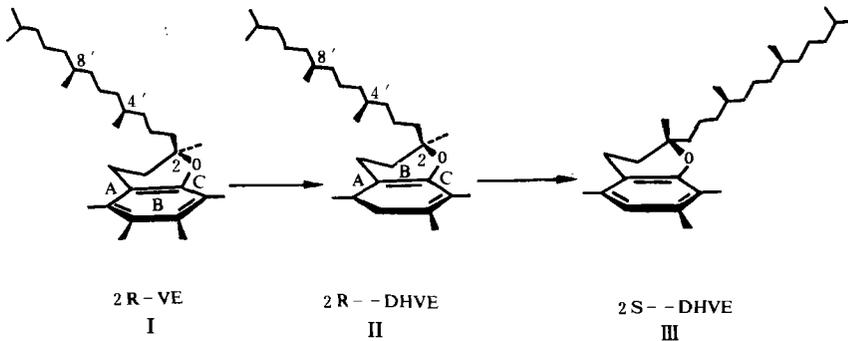


图 5 VE 和 DHVE 的转化

Fig.5 Transformation of VE and DHVE.

2S，分别对应于图 2 中的峰 1、3、5 和峰 2、4、6。这里必须说明的是，对于化合物构型的确认，仅靠质谱特征并不能作出最终定论，对此尚需进一步研究。

3、DHVE 随深度的演化及有关地球化学意义

在所检测的江汉盐湖盆地潜江凹陷 E_q 生油岩及原油样品的轻芳烃馏份中发现有 5 个岩

^①Dictionary of Organic Compounds, Vol.5

石和 3 个原油样品含有 DHVE。据研究, 该盆地潜江凹陷 Eq 生油层生油门限于 2200m 深度。而含 DHVE 样品的产出深度均位于该门限以上, 镜煤反射率 (R₀) 小于 0.6%。在该深度范围, 曾检测到热不稳定的邻苯二甲酸丁酯和甾烯类化合物。因此, DHVE 的存在可表征有机质的未成熟性质。

(1)、DHVE 异构体的变化 前已述及, 每种类型的 DHVE 都具有—对非对映异构体—2R 和 2S 构型, 并且后者较前者更稳定。在我们的样品中只有 No.3 (深度 1444.5m) 和 No.6 (深度 1876.0m) 样品具有明显的 2R-DHVE, 它们的 R₀ 分别为 0.3 和 0.37%。以 δ -DHVE 为例, No.6 样品中 2R 构型含量相对于 2S 构型明显低于 No.3 样品, 2S/(2R+2S) 比值随埋深增大从 0.51 增至 0.67。在 R₀>0.4% 的样品中, 均未检测到 2K-DHVE, 只有 2S-DHVE 存在。显然, 这是由于 2R-DHVE 热不稳定所致。

(2)、DHVE 同系物间的变化 据盛国英等 (1987) 研究, 在采自江汉盆地 Eq¹1829.3—1829.6m 深的鱼子状泥质灰岩的原油 (J₁) 中, DHVE 在芳烃总离子流图上表现出 $\delta>\gamma>\alpha$ 型的分布型式, 而冀中盐湖地区 Es₄ 深灰色含膏泥岩中 (K₂) 只检出 δ 和 γ 型, 且 $\gamma>\delta$ 。作者根据其它资料推测, J₁ 原油有机质成熟度略比 K₂ 岩样高。从深海沉积物中检出的 VE 主要为 α 和 γ 型; 意大利膏盐地区含沥青泥灰岩中亦只检出了 α 和 γ 型 DHVE。那么, DHVE 同系物之间在成岩作用过程中是否存在 $\delta>\gamma>\alpha$ 的稳定序列或 $\alpha\rightarrow\gamma\rightarrow\delta$ 型转化的关系, 结论是肯定的。因为在温度作用下, 脱甲基作用容易发生, 并且从化学结构上来讲, δ -DHVE 较 γ 和 α 型更为稳定。

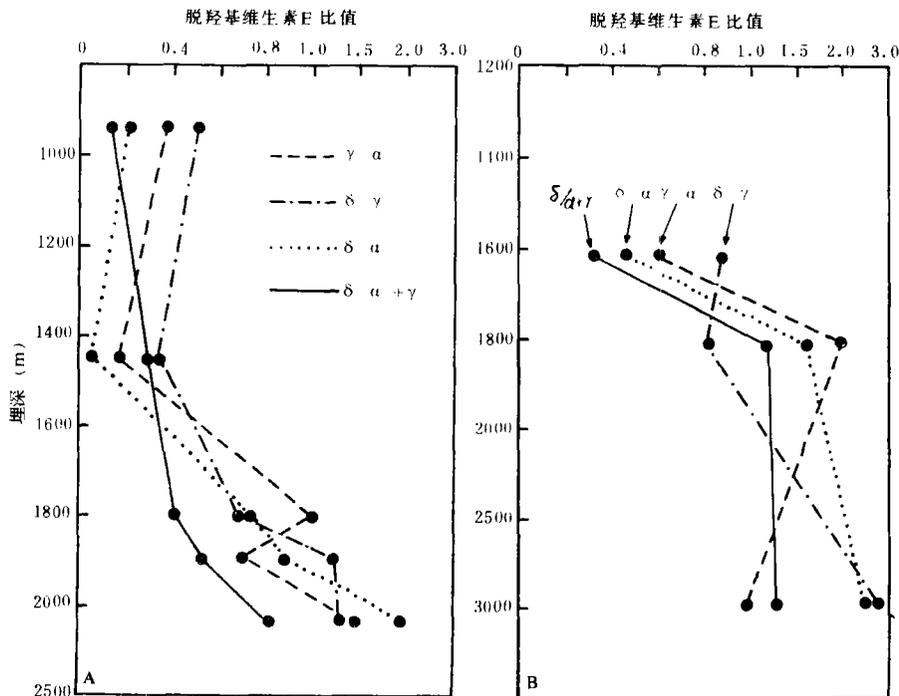


图 6 生油岩 (A) 和原油 (B) 中 DHVE 比值的变化

Fig.6 Plots of the relative concentration changes of DHVE for source rocks (A) and crude oils (B) samples with depth, Jianghan Basin, China.

笔者的研究结果亦进一步证实了 DHVE 同系物间的这种稳定序列和转化关系。如图 6 所示, 在研究地区, 各项 DHVE 值均随埋深增大而增加。在岩石样品中, δ/α 比值从 0.21 骤增至 1.96; $\delta/(\alpha+\gamma)$ 比值从 0.14 渐次增大至 0.82; δ/γ 和 γ/α 比值随深度的变化亦十分明显 (图 6A)。原油样品中 DHVE 各项比值随深度亦显示出相似的变化特征 (图 6B), 除 γ/α 比值变化出现异常外, δ/α 和 $\delta/(\alpha+\gamma)$ 比值随埋深分别从 0.46、0.33 增大到 2.58 和 1.28。从图 6A 和 B 的比较可以发现, 在相同深度范围, 原油的 DHVE 各项比值要比岩石的略大。这可能说明: 原油有机质的成熟度比岩石的稍高, 或者是由于原油在运移过程中的色谱效应所致。

总之, DHVE 各项比值随埋深而发生规律性变化的特征, 说明它们可作为沉积有机质良好的成熟度参数。

(3)、DHVE 的环境地球化学意义 VE 富含于能进行光合作用的浮游植物、藻类和高等植物等生物体中。盐湖盆地是在干燥炎热气候条件下形成的一种特殊蒸发型沉积环境, 日照量充足, 十分有利于生物的光合作用。因而, 无论是低等生物还是高等植物, 都会合成丰富的 VE。在笔者的研究地区, 大部分含有 DHVE 的样品位于凹陷边缘的浅湖地带, 岩性多为含膏, 灰质, 钙质泥岩, 并可见植物化石。这意味着 DHVE 大量存在可能部分归因于陆源输入的结果。由于 VE 极易被氧化 (这种氧化作用保护了其它物质不被氧化), 而膏盐沉积地层中的强还原性质, 使得 VE 在这种环境中被完整地保存下来并转化成 DHVE。因此, 高含量 DHVE 的出现可表征环境的膏盐化过程的发生或强还原水介质条件的存在。

(4)、VE 和 DHVE 可作为姥鲛烷等类异戊二烯烷烃的又一新的来源。Goossens 等 (1984) 热模拟实验的结果提出了这一推断。根据立体化学结构, 二氧吡喃环中的 C-O 键很容易断裂, 在地质条件下, 这种断裂作用完全有可能发生。

结 论

DHVE 不仅具有 α 、 γ 和 δ 型同系物, 而且也有着相应的异构体。这是迄今为止在地体中所检出的 DHVE 的最完整的分布条列。它们在沉积有机质中的检出, 说明 VE 是生油母质的重要组成部分; 它们在 $R_o < 0.6\%$ 的有机质中的局限分布, 表征着有机质演化的未或低成熟性质; 它们在原油中的出现进一步证实了未成熟原油存在, 这对干酪根生油理论无疑是个有力的修正。

地质体中 VE 向 DHVE 的转变主要是脱羟基化过程, 这种过程发生在成岩作用早期。随着成岩作用的进行, 热不稳定的 2R-DHVE 可能优先被破坏或转化为相对更稳定的 2S-DHVE。DHVE 同系物之间亦存在着热稳定性差异, 这种差异性使得它们相互之间的转化可用来衡量有机质的热演化程度。随着埋深加大、温度增高, α 、 γ 型 DHVE 逐渐减少, δ 型 DHVE 逐渐增多。

目前为止, DHVE 主要检出于膏盐环境的未成熟或低成熟样品中¹, 这种现象可能是膏盐环境的强还原性质和气候条件对 VE 的形成、保存和转化作用较为有利的结果。

本研究蒙承中国科学院兰州地质研究所王有孝、程学惠、何月英、张谦和贺坚; 浙江大学中心实验室侯镜德、庞新文; 复旦大学化学系林子森、陆贵章等老师的热情帮助; 江汉石油研究院江继纲协助采集了样品; 江汉石油学院王铁冠对论文的修改提出了宝贵意见, 作者

在此一并致以衷心感谢。

收稿日期 1987 年 11 月 5 日

参 考 文 献

- (1) 盛国英, 傅家谟等, 1987, 中国科学 (B), 4 期, 423-428 页
- (2) 冯海凝编, 1985, 有机立体化学, 高等教育出版社
- (3) J.马奇著, 1981, 高等有机化学 (上), 陶慎熹等译, 人民教育出版社
- (4) F.A.凯里, R.J.森德伯格著, 1981, 高等有机化学 A 卷, 夏炽中译, 人民教育出版社
- (5) S.C.Brassell et al., 1983, Basic Biochemistry Transaction 603rd, Liverpool, 11, p.575-586
- (6) S.R.Heller et al., 1978 EPA / NIH Mass Spectral Data Base, Vol.4 U.S Government printing Office
- (7) H.Goossens et al., 1984, Nature 312,p.440-442

DEHYDROXYL-VITAMIN E IN SEDIMENTARY ORGANIC MATTER IN SALT LAKE BASIN

Zhang Shuichang Huang Ruchang

(Branch of Institute of petroleum Exploration and Development, Longfang, Hebei, China)

Yu Xinke

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

Abstract

The homologues of dehydroxyl-vitamin E (DHVE) and their isomers are determined in the light aromatics fraction of source rocks and crude oils in Qianjiang depression, (Jiangnan Salt Lake Basin, China) which is the most complete distribution series of DHVE found in the geological body so far.

DHVE come from VE by removing-OH group, and has three homologues: α , γ and δ types. According to the GC/MS determination, it is found that every one of DHVE homologues has a pair of diastereomer-2R and 2S. These two configuration differ obviously in thermal stability because of their difference of the long side chain alkyl group in space arrangement. 2R-DHVE may be destroyed precendently under clay minerals catalysis and thermal stress effect, but 2S-DHVE is relatively more stable.

DHVE exists mainly in immature-lower mature sedimentary organic matter ($R_o < 0.6\%$), and there is higher content of 2R-DHVE in $R_o < 0.4\%$ depth range. 2R-DHVE disappears and 2S-DHVE is predominant along with the increase of burial depth and the raise of temperature.

In the depth section, there is the stable alignment of $\delta < \gamma < \alpha$ type or the transformed relation of $\alpha > \gamma > \delta$ type among DHVE homologues in source rocks and oils. δ/α , δ/γ and $\delta/\alpha + \gamma$ ratios show gradually increase trend in general change with depth of burial which indicates mature degree of organic matter.

Up to now, DHVE reported in geological body is mainly identified in gypseous salt sedimentary environment which is formed under dry scorching climate condition. Enough sunshine is more favourable to bio-photosynthesis, and so, both lower living organisms and higher plants can synthesize abundant VE. Most samples contain DHVE. They are gypseous, plastery, calcific mudstone with visible plant trace, that locate at the Qianjiang depression margin in Jiangnan Basin. Therefore it may be indicated that higher concentration of DHVE may be partly due to the contribution of continental sources and the strong reduction nature and climate condition of saline environment that are more favourable to occurrence preservation and transformation of VE and DHVE.

The identification in sedimentary organic matter of DHVE shows that it is important composition of oil-generating matters. As a biomolecular fossil, DHVE may indicate sedimentary environment, mature degree of organic matter, and be another precursor of pristane and other isoprenoid compounds. The appearance of DHVE in oils furnish more reliable evidence for existence of immature or lower mature oil, which has important theoretical value to further approaching mechanism for organic matter to generate hydrocarbon.