

原油和生油岩中完整短链甾类系列化合物 (C_{20} — C_{26}) 的发现及其意义

潘志清^① 黄第藩 林壬子

(北京石油勘探开发研究院)

(江汉石油学院)

提要 笔者首次在华北晋县高硫原油和含硫膏泥岩的饱和烃馏份中检测出丰富的短链甾类化合物 (C_{20} — C_{26})，它们包括甾烷、甾烯、4-甲基甾烷和4, 4-二甲基甾烷。同时，样品中还检测出 C_{23} — C_{25} 类异戊二烯烷烃。这此化合物是盐湖相沉积环境中细菌输入和降解作用的产物。

关键词 短链甾类 类异戊二烯烷烃 γ -蜡烷 盐湖相 细菌输入和降解

第一作者简介 潘志清 男 26岁 硕士 有机地球化学

甾类化合物作为典型的生物标志化合物之一，在石油勘探中已得到了广泛应用。通常人们从油、岩中检测出来并应用于实际研究中的是 C_{27} — C_{29} 的规则甾烷，包括胆甾烷系列、异胆甾烷系列和重排甾烷系列，还有 C_{30} 甾烷和4-甲基甾烷系列，它们的侧链长度为8—10个碳原子。至于在短链甾烷中常见只有 C_{21} 孕甾烷和 C_{22} 升孕甾烷。最近笔者在盐湖相油、岩中发现了一个相当完整的短链甾烷系列，并伴随着某些细菌生物标志化合物的出现，是引人注目的。H. L. ten Haven 等 (1985) 报道了在意大利墨西拿蒸发盆地 (Messinian evaporitic basin) 中鉴定出了一些反映高盐沉积环境的甾类化合物，包括4, 4-二甲基- 5α , 14β , 17β 孕甾烷和升孕甾烷以及4-甲基螺旋甾烷。但是关于这方面的研究工作，仍然是当前有机地球化学领域中的一个薄弱环节。本文在前人研究基础上，选择华北晋县盐湖相原油和生油岩作为研究对象，应用色谱/质谱技术对它们的饱和烃馏分进行分析，鉴定出尚未见文献报道的一系列甾类化合物 (C_{20} — C_{26})，并讨论了这些化合物的可能生源及其地球化学意义。

一、实验

样品取自于华北晋县凹陷下第三系盐湖相地层。该地区在钻探过程中，有高含量的硫化氢气体喷出。所分析原油比重为1.0831，含硫量14.69%。在含硫膏泥岩的表面有结晶硫析出，但是二价硫 (S^{2-}) 的含量比较低，仅为0.535%，有机碳含量1.59%，氯仿沥青“A”0.039%，烃含量281ppm。干酪根的镜下鉴定结果属于混合型 (II)，其 H/C 原子比为

^①现在单位：湖北江陵江汉石油学院测试中心

0.69。

应用菲力根-马特 TSQ-45 型色谱质谱仪对原油和生油岩饱和烃馏分进行分析。条件是: 石英熔融弹性色谱柱, SE-54, 柱长 30m, 分流比 20:1, 进样量 1.2 μ l, 扫描范围 m/z 50—500, 扫描速度 1.95 秒/次, 发射电压 1400V, 发射电流 0.23mA, 电子能量 70eV。组合条件: +/EI/QIMS。程序升温: 100 $^{\circ}$ C 恒温 1 分钟, 100—200 $^{\circ}$ C, 4 $^{\circ}$ C/min; 200—300 $^{\circ}$ C, 2 $^{\circ}$ C/min。

二、结果与讨论

图 1 是原油中短链甾烷分子离子质量色谱图, 它们的结构主要依据质谱棒图判识。图 2 列出部分基峰 m/z 217 或 m/z 218 的短链甾烷质谱棒图, 它们均具有甾烷的基本骨架, 只是在 C₂₀ 位上的支链的长短不一。图 3 是 4-甲基和 4, 4-二甲基孕甾烷和升孕甾烷的质谱棒图, 从图中的 K 和 Q 可看出, m/z 177 碎片峰很强, 明显大于 m/z 231, 表明了两个甲基位置都在 A 环第 4 位碳上。在岩石中除了鉴定出甾烷外, 还含有短链甾烯化合物, 它们分子量比相同碳数甾烷少 2, 通式为 C_nH_{2n-8} (n=22, 23……27), 质谱棒图中具有 m/z 218 的基峰或特征峰 (图 4), 据此推断其双键位置在 D 环或在支链上, 但在 D 环位置的可能性比支链上大, 因为环上的双键较支链上的双键稳定。

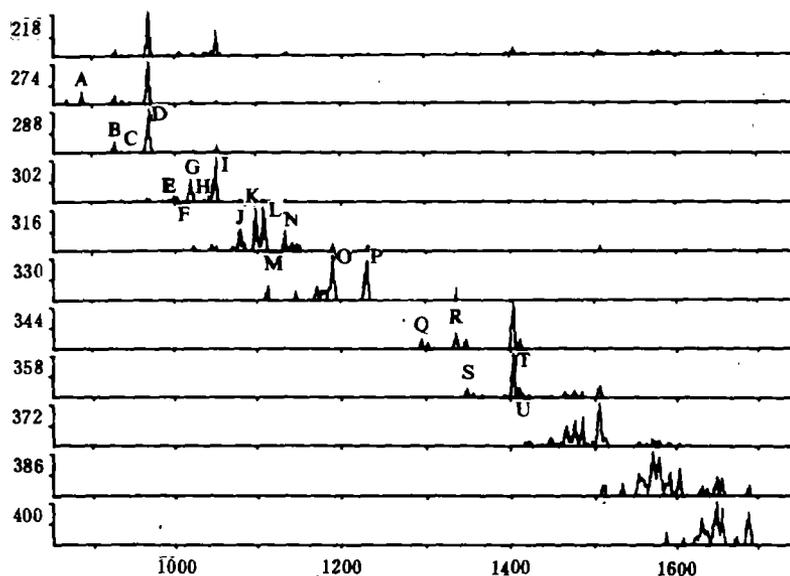


图 1 m/z 218, 274, 288, 302, 316, 330, 344, 358, 372, 386, 400 质量色谱图

部分峰号的质谱图见图 2 和图 3。

Fig.1 Mass chromatograms of m/z 218, 274, 288, 302, 316, 330, 344, 358, 372, 386 and 400 in the steroid region. Identification of some numbered compounds are given in Fig.2 and Fig.3.

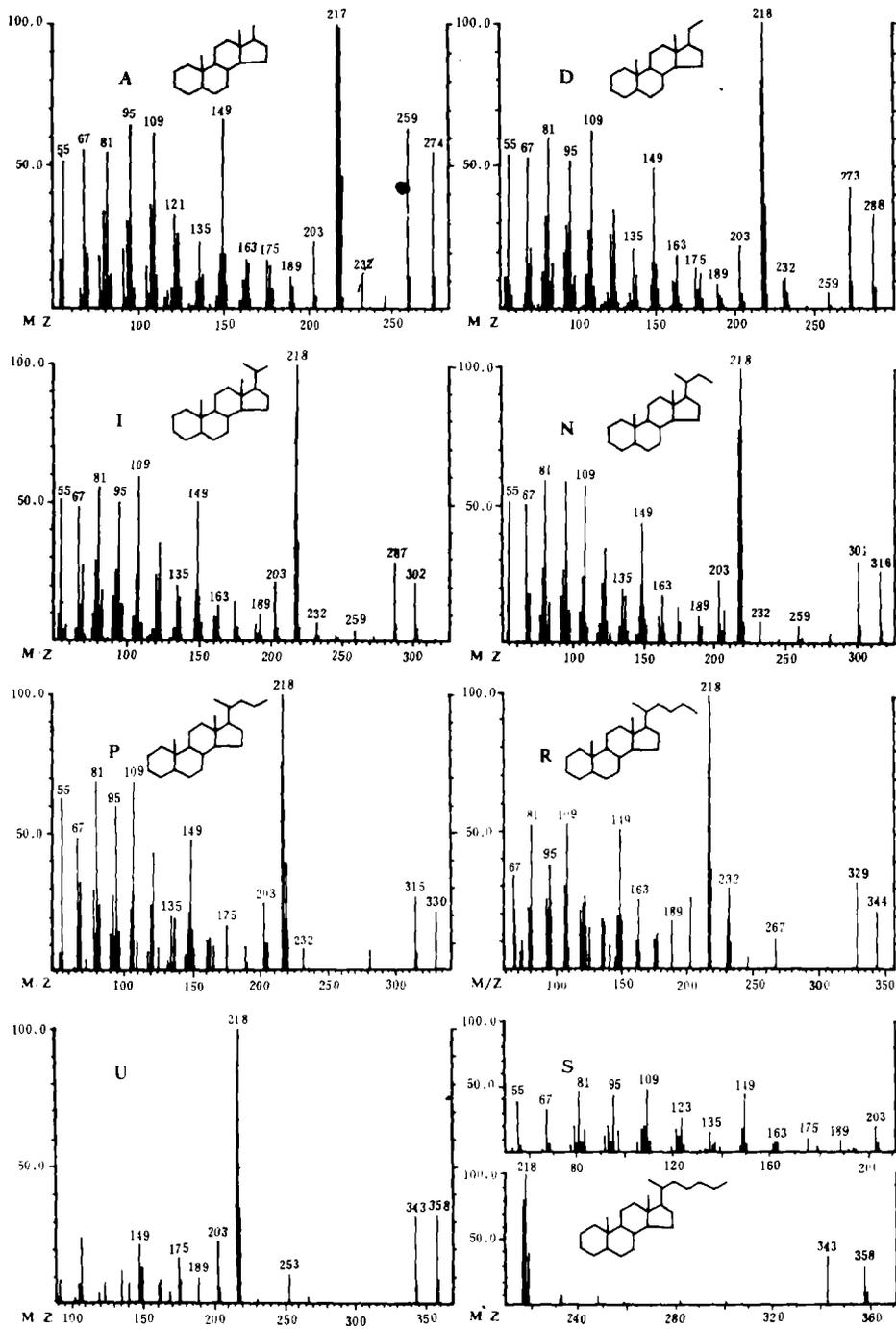


图 2 短链甾烷质谱棒图

Fig.2 Mass spectrum of short side chain steranes.

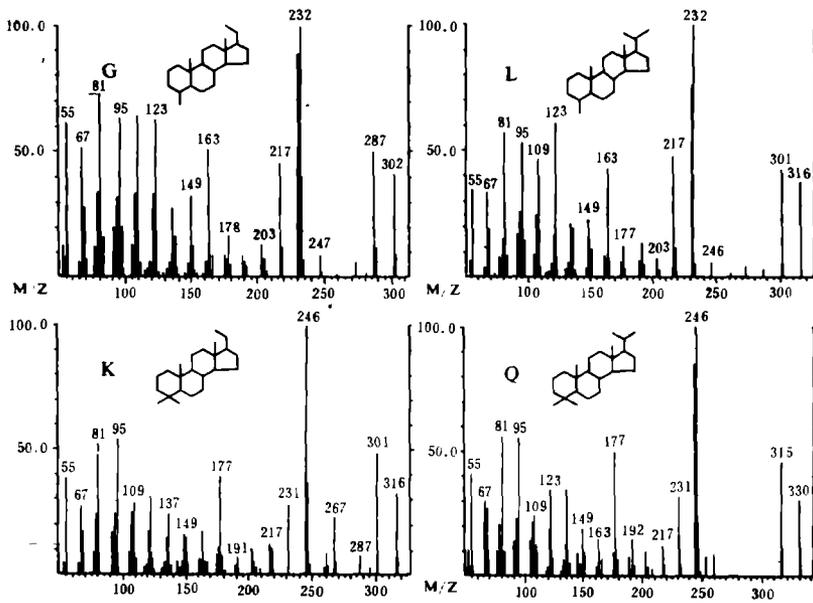


图3 4-甲基和4,4-二甲基孕甾烷和孕甾烷质谱棒图

Fig.3 Mass spectrum of 4-methyl and 4,4-dimethyl-pregnanes and homopregnanes.

笔者注意到, 与高含量的短链甾类化合物相伴生的某些现象。从图5中饱和烃气相色谱可以看出: 正烷烃的含量较低, 低碳数正烷烃组分远高于高碳数组分 ($\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+ = 3.66$), 且主峰碳数为 C₁₆。除了富含植烷和姥鲛烷外, 还有高含量的 C₂₃、C₂₄ 和 C₂₅ 类异戊二烯烷烃 (分别为图5中 K、L、M 峰)。D.M.Mckirdy 等 (1981) 报道了澳大利亚的早古生代原油和生油岩中含有丰富的类异戊间二烯烷烃类化合物 (C₂₁—C₂₅), 并认为来源于喜盐的古细菌 (archaeobacteria)。近来, J.Cannan 等 (1986) 在危地马拉盐沼古环境的碳酸盐岩-石膏相中也发现了 C₂₃ 和 C₂₅ 类异戊间二烯烷烃, 并且指出它们可能是在细菌细胞壁中的重要组成烷基甘油酯降解的产物, 仅来源于耐盐细菌的类脂组分。J.Albaiges 等 (1985) 在石油中鉴定出 C₂₁—C₂₄ 类异戊间二烯烷烃, 认为它们是古细菌成岩降解的产物。因此, 我们认为样品中高含量的类异戊间二烯烷烃, 代表着细菌输入和作用结果。前述高含量的低碳数 (C₁₂—C₂₀) 并以 C₁₆ 为主峰的正烷烃, 也应该是起源于细菌和藻类等低等生物的。

在一般原油和生油岩样品中 C₂₇、C₂₈ 和 C₂₉ 甾烷常是构成甾类的主要化合物, 而在笔者所分析的样品中 C₂₀—C₂₆ 短链甾烷的含量却高于 C₂₇ 等甾烷的含量 (见图6的 m/z 217 质量色谱, 在含硫膏泥岩中 $\frac{\text{短链甾烷 (C}_{20}\text{—C}_{26}\text{)}}{\text{长链甾烷 (C}_{27}\text{—C}_{29}\text{)}} = 2.5$, 原油中该值为 2.47, 这是罕见的。这种异常短链甾烷的含量是在热力作用下由高碳数甾烷断裂向低碳数转化而来还是与生物特别是细菌作用有关呢? 我们认为热断裂成因的可能性不大, 因为要使高碳数化合物的侧

链断裂转化为低碳数化合物需要较高的能量（据研究断裂明显发生的成熟度相当 $R^0 = 1.0\%$ ），而从成熟度来看，其热演化程度不高， C_{29} 正常甾烷的 $\frac{20S}{20S + 20R}$ 仅为 0.35。

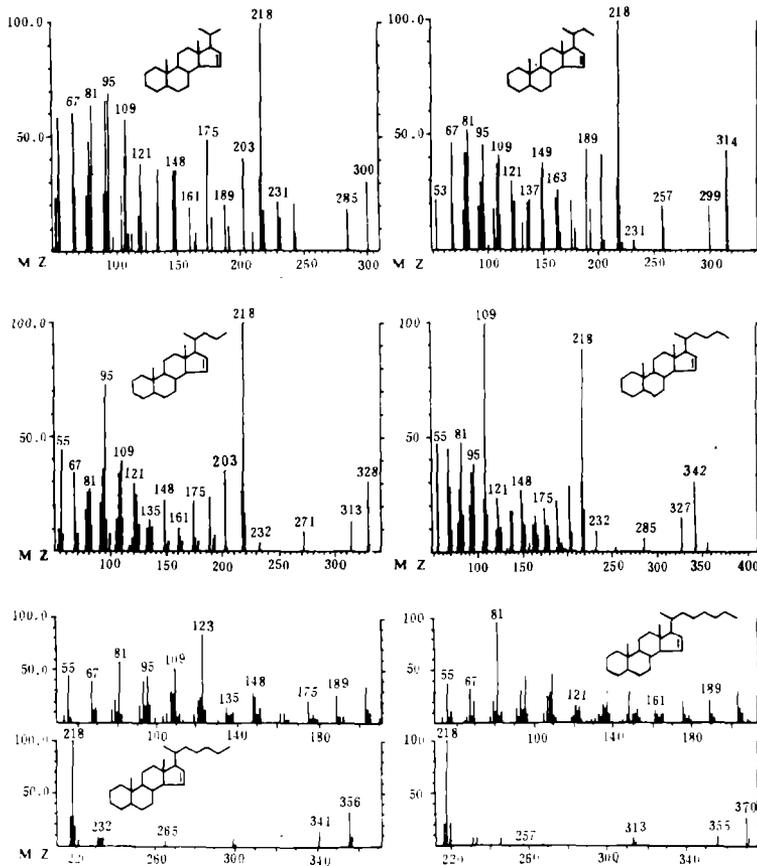


图 4 短链甾烯质谱棒图

Fig.4 Mass spectrum of short side chain sterenes.

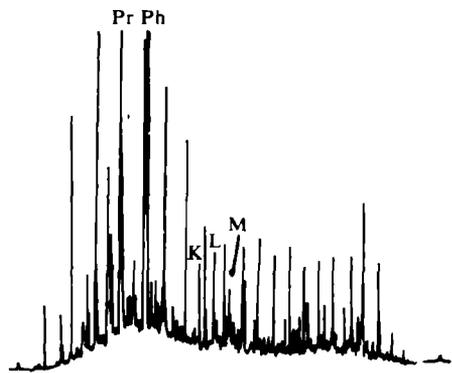


图 5 含硫膏泥岩饱和烃气相色谱图

Fig.5 Gas chromatogram of saturated hydrocarbon fraction of sulphur and gypsum bearing mudstone.

样品中甾烯的存在进一步表明了该样品中有机质成熟度低。结合前述其他有关细菌输入的信息, 以及这一现象罕见于正常盐度水域沉积的状况, 认为, 短链甾烷系列的出现是某种喜盐细菌活动的产物。样品中高含量的 γ -蜡烷的存在, 也是一个佐证。同时, 我们也注意到这个短链甾烷系列中, 仍然是以一般样品中常见的 C₂₁-孕甾烷和 C₂₂-升孕甾烷为优势成份的, 考虑到样品的成熟度较低, 它们不大可能是正常甾烷侧链在热力作用下从 C₂₀-C₂₂ 和 C₂₂-C₂₃ 之间断裂的产物, 因此, 它们很可能是低等生物特别是喜盐细菌中孕甾酮和孕甾醇的衍生物。但是, 就整个短链甾烷成因来说, 不能排除细菌 (脂肪分解菌) 的降解作用导致正常甾烷侧链断裂的因素。在萜烷分布上 (图 6 的 m/z 191 质量色谱), 几乎不含 C₃₀ 以上的长链萜烷, 但是具有高含量的 C₃₀ 萜烷, 这说明细菌的降解作用使得长链萜烷消失了, C₃₀ 萜烷相对富集。这一现象与短链甾烷的富集相对应, 也表征着细菌降解作用的存在。

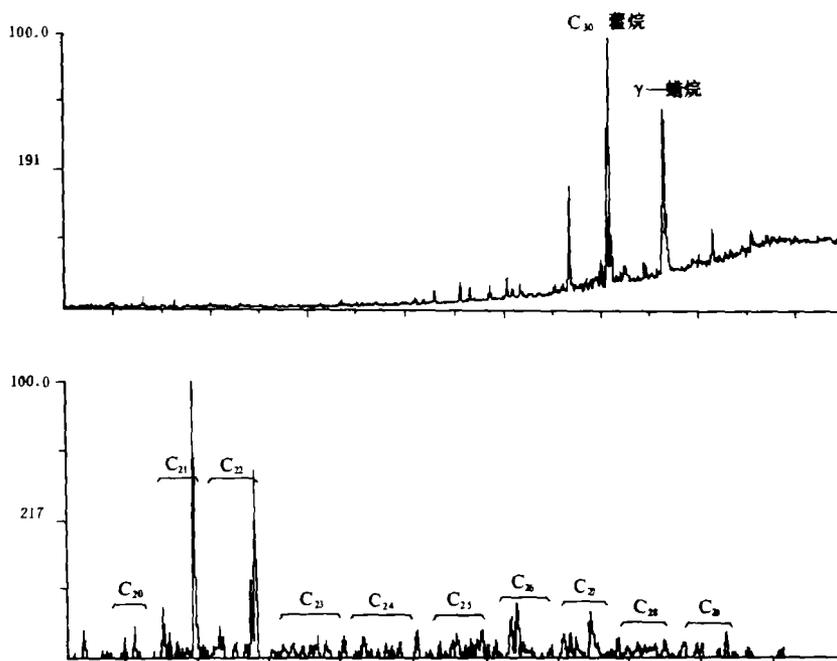


图 6 含石膏泥岩中 m/z 191 和 m/z 217 质量色谱图

Fig.6 Mass chromatograms of m/z 191 and m/z 217 of sulphur and gypsum bearing mudstone.

总之, 以上特征表明: 该样品在沉积时的有机质输入主要来源于细菌和藻类, 并且原始有机质经历过细菌的强烈改造作用。因此, 短链甾烷系列及其所伴生的某些特征化合物的相对富集, 反映了高盐度、强还原的沉积环境, 以及细菌对某些先质分子的生物降解作用。在富含硫酸盐的膏盐地层中可造就这种特殊环境, 并且通常发育着大量的硫酸盐还原菌, 这种特殊环境及其高含量的硫酸还原菌等微生物的输入和作用结果, 产生了高含量的短链甾烷。所以我们认为高含量的短链甾烷可作为高盐沉积环境的潜在指标并代表着细菌输入和作用。

结 论

在成岩作用早期, 细菌活动及其对原始有机质的改造, 对成烃母质的形成有着重要的意义。然而, 这又是研究上的一个薄弱环节。近几年来, 在这一领域中, 发现和利用细菌分子化石, 取得了可喜的进展。我们从膏盐沉积环境所形成的油、岩中检测出高含量的短链甾类系列化合物, 认为它们是喜盐细菌的输入和降解作用的结果。与其相伴生的细菌活动的产物或细菌分子化石有: C_{23} — C_{25} 类异戊间二烯烷烃, 高含量的 C_{30} 藿烷, 而升藿烷几乎缺失, 还有高含量的 γ -蜡烷等。它们构成了超盐水域沉积物中细菌分子化石的组合特征。

致谢: 在取样过程中得到了华北油田的大力支持, 江汉石油学院测试中心分析了部分项目, 在此一并致谢。

收稿日期: 1989年1月24日

参 考 文 献

- (1) Albaiges J., Borbon J. and Walker W., 1985, *Org. Geochem.* V.8, No.4, p.293-297.
- (2) Connan J., Bouroulec J., Dessort D. and Albrecht P., 1986, *Org. Geochem.* V.10, p.29-50.
- (3) Mckirdy D. M., Aldridge A. K. and Ypma P. J. M., 1983, *Advances in Organic Geochemistry* 1981, p.99-107.
- (4) ten Haven H. L., de Leeuw J. W. and Schenck P. A., 1985, *Geochim. et Cosmochim. Acta* V.49, p.2181-2191.

Identification of a Complete Series of Short Side Chain Steroids (C_{20} — C_{26}) in Crude Oil and Source Rock and Its Geochemical Significance

Pan Zhiqing Huang Difan

(Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Lin Renzi

(Jiangnan Institute of Petroleum)

Abstract

A complete series of short side chain steroids (C_{20} — C_{26}) have first been identified in the crude oil and source rock of saline lake facies from Jinxian Sag of North China by GC/MS and the biological origin and geochemical significance of these compounds are discussed.

The short side chain steroid compounds identified include: (a) steranes, which have m/z 217 or m/z 218 base peak in its mass spectrum but the length of their side chain at C-20 position are different (fig.2), (b) 4-methyl and 4,4-dimethyl pregnanes and homopregnanes (Fig.3), (c) sterenes,

whichs molecular weight are 2 units less than the carbons number corresponding steranes and have m/z 281 base peak or characteristic peak on their mass spectrum. It can be inferred that the position of double bond is on the D ring (Fig.4).

There are some geochemical phenomena accompaning the occurrence of short side chain steroids. The content of n-alkanes is lower and the content of lower carbon number is much more than the higher ($\Sigma C_{21}^- / \Sigma C_{22}^+ = 3.66$), and the major peak is C₁₆, there is a higher concentration of C₂₃, C₂₄ and C₂₅ isoprenoid hydrocarbons (peak K, L and M in Fig.5) Besides higher concentration of pristane and phytane. It is proposed that the high concentrations of isoprenoid hydrocarbons and low carbon number n-alkanes are the result of bacterial input.

It is intresting that in our samples the content of short side chain steroids (C₂₀-C₂₆) is much higher than the C₂₇-C₂₉ steranes. the occurrence of a series of short side chain steroids is considered to be the products of some halophilic bacterial activities and , the high concentration of γ -cerane provides another evidence. Furthermore, it has been noticed that the common C₂₁-pregnanes and C₂₂-homopregnanes are dominated in the short side chain sterioids. They should be the derivatives from some microorganisms especially from pregnant sterone and pregnant sterol in the halophilic bacteria. As for the origin of all short side chain steroids, however, bacteria (fat discomposition bacteria) degradation leading to side chain rupture of normal steranes could not be excluded. There is nearly not the long side chain hopanes above C₃₀ but a high content of C₃₀ hopane. It shows that bacterial degradation may result a vanishing of long side chain hopanes and relative richment of C₃₀ hopane, and indicates shows the existence of the bacterial degradation.

In short, the input of organic matter are mainly derived from bacteria and algal, and the original organic matter had experienced a bacterial reconstruction. Therefore, the existence of short side chain steroids and some accompaning marker compounds reflects a hypersaline and component reducing depositional environment and bacterial biodegradation of some biological precursor molecules.