

# 检出于沉积物和凝析油的一种生物标志物及其地球化学意义<sup>①</sup>

周毅<sup>1</sup> 盛国英<sup>1</sup> 耿安松<sup>1</sup> 陈军红<sup>1</sup> 傅家谟<sup>1</sup>  
张启明<sup>2</sup> 黄保家<sup>2</sup> 潘贤庄<sup>2</sup> 李里<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640)

<sup>2</sup> (中国海洋石油总公司南海西部公司勘探开发科学研究院, 广东湛江 524057)

**提 要** 在莺-琼盆地沉积物和凝析油中首次检出了一种未知化合物(标记为“E”), 该化合物很可能是新生物标志物, 指示热带海洋水生低等生物输入, 同时还可能作为判别海相有机质成熟度的一个指标。

**关键词** 莺-琼盆地 新生物标志物 水生低等生物 地球化学意义

**分类号** P 593 618.13/593

**第一作者简介** 周毅 男 27岁 硕士 有机地球化学

## 1 前 言

莺歌海-琼东南盆地(简称莺-琼盆地)位于中国南海北部大陆架西区海域, 是两个彼此相邻又各具特征的第三纪沉积盆地, 系我国海上油气勘探的重要地区, 该盆地潜在的烃源岩包括: 海岸平原-滨浅海相崖城组和陵水组(渐新统), 浅海-半深海相梅山组和三亚组(下、中中新统; 主要发育在莺歌海盆地), 浅海-半深海相莺-黄组下第三系崖城组、上第三系梅山组和莺-黄组<sup>[2,4]</sup>。作者对莺-琼盆地沉积物和原油生物标志物进行了研究。

本文报道检出于上述地质体中的一个新生物标志物。

## 2 样品与实验

### 2.1 样品

实验样品取自莺-琼盆地, 包括不同沉积相的岩石样品和母源不同的原油或凝析油样品。样品简况见表 1。

### 2.2 实验

#### 2.2.1 有机质分离分析

岩样经去污处理后, 粉碎至 < 80目; 实验所需要的有机溶剂事先皆经重蒸纯化, 玻璃器皿经重铬

酸钾硫酸溶液洗涤。岩样氯仿沥青“**A**”分析采用索氏抽提法(72hr), 溶剂为三氯甲烷, 铜片脱硫, 石油醚沉淀沥青质, 硅胶氧化铝(体积比 3:1)柱层析进行族组份分离。

凝析油样品由于甾萜烷含量低, 因此进行真空分馏, 切割除去低沸点馏分(< 210°C), 对高沸点馏分(沸点 > 210°C)进行分析。

#### 2.2.2 实验条件

**色谱条件(GC):** 仪器为 HP5880A 气相色谱仪, 色谱柱: HP-1 HP-5(25 m × 0.32 mm); 检测器: FID; 升温程序为 60°C(5min)~ 290°C(40 min), 4°C/min。全油色谱升温程序为 40°C(5 min)~ 290°C(30 min), 2°C/min。

**色谱-质谱(GC/MS)条件:** 仪器为配置 Varian 3400 色谱仪的 Finnngan-MAT TSO-70B 型色谱-质谱-质谱仪; 质谱条件: 电子轰击离子源, 70 eV, 250 μA。色谱柱为 DB-1 HP-1(50 m × 0.25 mm); He 为载气。色谱条件: 60~ 220°C, 3°C/min; 220~ 290°C, 2°C/min, 恒温 30 min。

**色谱-质谱-质谱(GC/MS/MS):** 仪器同 GC/MS 分析, 采用三级四极矩系统的母离子方式。碰撞气体为氦气, 碰撞压力约为 1 Torr, 碰撞能量为 10 eV。程序升温条件同 GC/MS。

① 本文系“八五”国家重点科技项目 85-102-10-2 研究成果之一  
收稿日期: 1996-09-12

### 3 结果与讨论

#### 3.1 未知化合物 E 的检出及特征

在莺-琼盆地以水生生物输入为主的中新统一上新统莺-黄组泥岩饱和烃组份和凝析油 B 中检出一种未知的有机化合物(标记为“E”)。该化合物的最高相对丰度“E”/C<sub>30</sub>αβ 藿烷达 0.38(表 1)。

表 1 分析样品简况

Table 1 Introduction to the analyzed samples

| 样品(数目)   | 沉积相             | 生物标志物所指示的主要的母质输入 | 化合物 E 的分布  |
|----------|-----------------|------------------|------------|
| 莺-黄组(15) | 浅海-半深海相         | 水生低等生物           | 检出于低成熟样品   |
| 梅山组(10)  | 滨浅海相<br>浅海-半深海相 | 陆源高等植物<br>水生低等生物 | 未检出<br>未检出 |
| 崖城组(10)  | 滨海沼泽相           | 陆源高等植物           | 未检出        |
| 凝析油 A(4) | -               | 陆源高等植物           | 未检出        |
| 凝析油 B(4) | -               | 水生低等生物           | 检出         |

未知化合物 E 的检出特征为: 在 m/z 191 质量色谱图上, 该化合物在 17β(H) 三降藿烷之后流出(图 1), 而在 m/z 218 质量色谱图上, 则在 C<sub>28</sub>ααα 20R 型甾烷之后流出, 质谱特征为: 基峰 m/z 95, 分子离子峰为 m/z 400, 碎片离子 m/z 109 m/z 123 m/z 191 m/z 205 m/z 218 m/z 273 等相对丰度较高(图 2); m/z 218 和 m/z 273 碎片离子似乎说明化合物 E 是甲基重排甾烷, 然而缺乏 m/z 217 和 m/z 231 离子, 说明该化合物不属于甾类化合物。另外, M-15(m/z 385) 和 M-29(m/z 371) 离子的存在说明 CH<sub>3</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 碎片的丢失; m/z 123 说明 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (2n-3) 碎片的丢失。GC/MS/MS 母离子扫描分析结果说明其重要特征离子峰还包括: m/z 273 m/z 218 m/z 191 等(图 2)。

根据以上特征初步推测化合物 E 是含有四个环的 C<sub>29</sub> 萜类化合物 (C<sub>29</sub>H<sub>52</sub>), 其精确结构尚待确定。

#### 3.2 化合物 E 的地球化学意义

##### 3.2.1 化合物 E 的母源与产出环境

琼东南盆地崖城组和梅山组以及凝析油 B 陆源高等植物尤其是龙脑香科植物达玛树脂的输入十分广泛<sup>[1,3]</sup>, 在这些样品中均未检出化合物“E”(表 1); 而在该盆地浅海-半深海有机质以水生低等生物藻类和菌类输入为主的莺-黄组样品中首先发现了

该化合物。目前, 尚未见有检出该未知化合物的报道, 其来源可能相当局限, 来源于特殊的生物先质, 或者在特殊的沉积环境下形成, 如可能来源于热带海洋水生低等生物。据此, 推测化合物 E 可能是反映海相有机质输入的生物标志物。

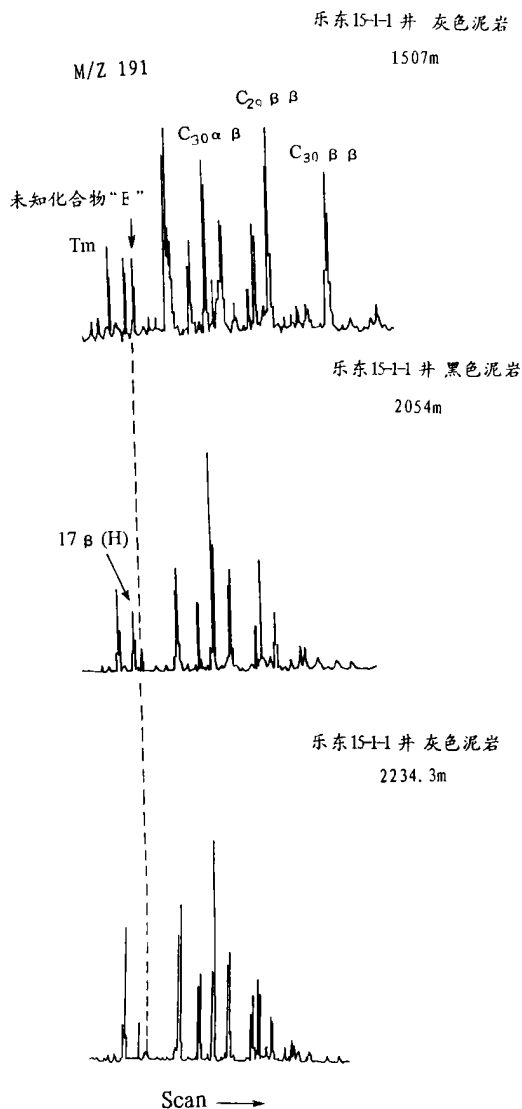


图 1 LD15-1-1 井不同深度的泥岩饱和烃组份 m/z 191 质量色谱图

Fig. 1 m/z 191 Mass chromatogram of saturated hydrocarbons in mudstones with different depth

##### 3.2.2 化合物 E 相对丰度与成熟度的关系

化合物 E 并非在所有的莺-黄组样品中检出, 仅在成熟度  $R_o < 0.6\% \sim 0.7\%$  的样品中检出, 而在  $R_o > 0.7\%$  的样品(包括浅海-半深海相的梅山组)中并不存在。在 m/z 191 质量色谱图上(图 1), 相对于

17 $\alpha$  (H) 藿烷类, 化合物 E 的相对含量随深度的增加有降低的趋势。化合物 E 仅在 Ro < 0.6% ~ 0.7% 的沉积物中检出, 说明该化合物的热稳定性不高。

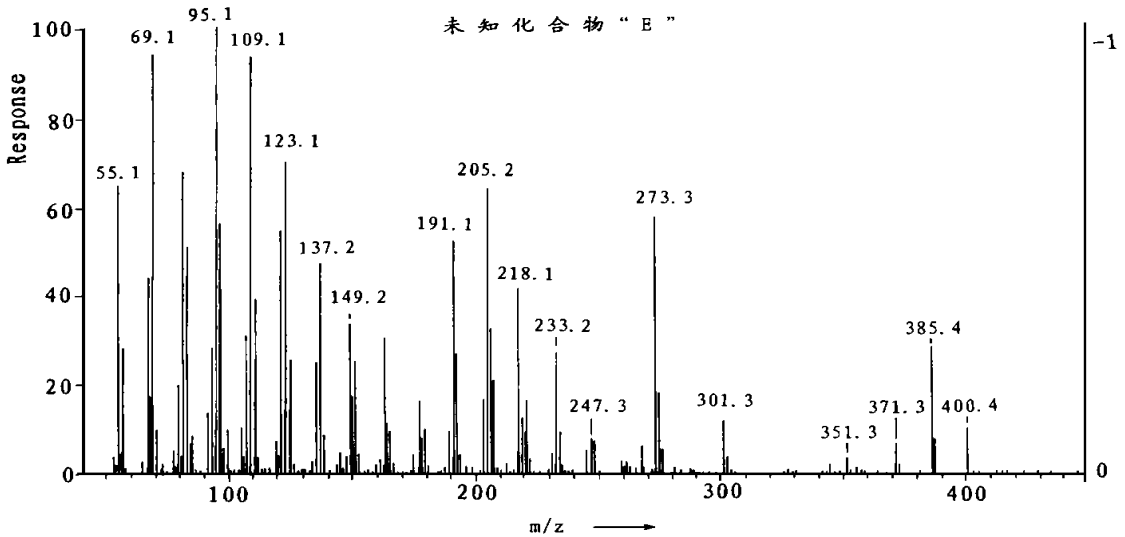


图 2 未知化合物 E 的质谱图

Fig. 2 Spectrum of the unknown compound E

### 3.2.3 油源对比

根据对化合物 E 的母源分析, 检出化合物 E 的凝析油 B 与含有该化合物的莺黄组烃源岩可能有亲缘关系, 这与运用其他指标进行对比的结果是一致的。同时化合物 E 的存在也反映了凝析油中低熟成分的存在。这与甾萜烷参数所反映的原油成熟度是一致的。原油中, C<sub>30</sub> $\alpha$  藿烷 S/S<sub>R</sub> 和 C<sub>29</sub>甾萜烷 S/S<sub>R</sub> 两比值分别为 0.57 和 0.27, 说明原油处于低成熟阶段。

## 4 结论

在莺-琼盆地沉积物和原油中检出的未知化合物 E 可能与热带海洋水生低等生物输入有关, 同时可能作为判别海相有机质成熟度的一个指标。

致谢作者感谢中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室色质组在样品测试中给予的支持和帮助。

### 参考文献

- [1] 李可为, 潘贤庄. 南海北部陆架西区油气成因和烃源岩类型. 中国海上油气(地质), 1990, 4(1): 33~42.
- [2] 张启明等编. 莺歌海盆地石油地质论文集. 北京: 地震出版社, 1993, 144.
- [3] van Aarssen B G K et al. An unusual distribution of bicadinanes, tricadinanes and oligocadinanes in sediments from the Yacheng gasfield, China. *Org Geochem*, 1992, 18: 805~812.
- [4] Chen P H et al. Sequence stratigraphy and continental margin development of the Northwestern Shelf of South China Sea. *AAPG Bulletin*, 1993, 77: 842~862.

## A Novel Biomarker Detected in Sediments and Condensates and Its Geochemical Significance

Zhou Yi<sup>1</sup> Sheng Guoying<sup>1</sup> Geng Ansong<sup>1</sup> Chen Junhong<sup>1</sup> Fu Jiamo<sup>1</sup>  
Zhang Qiming<sup>2</sup> Huang Baojia<sup>2</sup> Pan Xianzhuang<sup>2</sup> and Li Li<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

<sup>2</sup> (Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Nanhai West Oil Corporation, Zhanjiang 524057)

### Abstract

A new unknown compound (arbitrarily labelled "E" here) was detected out in sediments and condensates from the Ying-Qing Basin, South China Sea. The component is in significantly high abundance in certain samples, and it elutes after 17 $\beta$  (H)-22, 29, 30-trinorhopane in m/z 191 fragmentogram and just after C<sub>28</sub> 5 $\alpha$  (H), 17 $\alpha$  (H), 21 $\alpha$  (H) sterane (22S) in m/z 218 fragmentogram. The spectrum of compound "E" indicated that compound E is a C<sub>29</sub> tetracyclic compound. GC/MS/MS analysis demonstrated that fragment ions at m/z 191, 218 and 273 do belong to the compound "E". To the best of our knowledge, the compound E is first reported to occur in sedimentary records. The presence of the compound E is inferred to be related to marine organic matter input, which may be a product of specific algal precursors in a trophic marine depositional environment. In addition to environment significance, the relative concentration of the compound E in rock extracts was observed to be dependent on the maturity of rocks.

**Key Words** Ying-Qing basin new marker aquatic organism geochemical significance

(Continued from page 187)

## Investigation on Pyrolytic Nitrogen Compounds in the Qun-4 Well Oil of the Tarim Basin

Liu Luofu

(University of Petroleum, Beijing 102200)

### Abstract

A number of pyrolytic nitrogen compounds (alkylcarbazoles) were successfully fractionated and detected from the Qun-4 well oil of the Tarim basin. And alkylbenzocarbazoles and alkyldibenzocarbazoles, however, were not found in the oil. Of the alkylcarbazoles, dimethylcarbazole, C<sub>3</sub>-carbazole and C<sub>4</sub>-carbazole are dominant with the largest amount for dimethylcarbazole. The other alkylcarbazole compounds detected are methylcarbazole, C<sub>5</sub>-carbazole, C<sub>6</sub>-carbazole, C<sub>7</sub>-carbazole and carbazole in the amount order. Several isomers were further identified in methylcarbazoles and dimethylcarbazoles. The amounts of G<sub>2</sub> and G<sub>3</sub> components are equal in methylcarbazoles, and in dimethylcarbazoles, G<sub>3</sub> is dominated, G<sub>2</sub> amount is in the second place and that of G<sub>1</sub> is the smallest. The existing analytical data showed that carbazoles are reliable and characterized biomarkers for study of oil migration. By using the carbazole parameters, it was thought that oils from the Qun-4 well in the Tarim basin have undergone a long distance migration.

**Key Words** Tarim basin pyrolytic nitrogen compound oil migration