

## 辽河盆地煤系地层中特高含量的二萜类及其地质意义

妥进才 王先彬 陈践发 郭克园 陈振岩 朴明植

**摘要** 从辽河盆地东部凹陷下第三系沙三段煤系烃源岩中检出了特高含量的海松烷,脱氢松香烷等三环二萜烷和扁枝烷等四环二萜烷类化合物,此外还检测到了奥利烯、乌散烯等罕见的三萜类。上述三类化合物尽管出现在同一套地层中,但它们的主要来源并不完全相同,其中三环二萜和四环二萜类分别以裸子植物和蕨类植物为主要来源,而五环三萜类则主要来源于被子植物。说明辽河盆地地下第三系沙三段煤系地层中母质输入的多样性和复杂性。

**关键词** 辽河盆地 煤系地层 三环二萜烷 四环二萜烷

中图分类号 P591

文献标识码 A

## High Abundance Diterpenoids and Their Geological Significance in Coal Measure Strata, Liaohe Basin

TUO Jin-cai<sup>1</sup> WANG Xian-bin<sup>1</sup> CHEN Jian-fa<sup>1</sup>

GUO Ke-yuan<sup>2</sup> CHEN Zhen-yan<sup>2</sup> PIAO Ming-zhi<sup>2</sup>

1 (State key laboratory of Gas-geochemistry Lanzhou Institute of Geology  
Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000)

2 (Institute of Petroleum Exploration and Development Bureau of Petroleum of Liaohe, Panjin Liaoning 124010)

### Abstract

Tricyclic diterpanes such as pimarane, dehydrabiectane and simonellite and tetracyclic diterpanes such as phyllocladene are most common biomarkers in coal and other terrestrial source rocks and oils, but in most cases they are not high in abundance. In this study we examined some Chinese coals and terrestrial sediments for the highly presence of tricyclic and tetracyclic diterpenoid hydrocarbons, and have assigned structures to the diterpanes by mass spectra. The samples were collected from the third Member of Shahejie Formation, Low-Eocene, Eastern Depression, Liaohe Basin. The sedimentary environments for the samples are fresh water lacustrine bog and flood plain facies. Organic petrologic analyses show that the organic macerals for the coal measure source rocks are mainly composed of vitrinite, contented up to 70% or even high to 90%, while the contents of exinite, inertinite and sapropelic material are very low. The  $R_o$  for the samples under study varies from 0.475% to 0.539%, so the organic matters from those samples are generally in immature and lower thermal evolution stages. For all of the samples,  $C_{20}^+$  n-alkanes predominate over  $C_{15} \sim C_{19}$  n-alkanes and the  $nC_{29}$  or  $nC_{31}$  n-alkanes are the prominent peaks. All of the OEP values for the samples are large than 7 and the CPI values are larger than 3. Therefore the alkanes also show an obviously immature to low-mature thermal evolution. In all of the samples pristane is the most abundant alkane of the saturated hydrocarbon fractions. Pristane/phytane ratios all are larger than 2. This is also the typical isoprenoid hydrocarbon distribution characteristic for coal measure source rocks. High abundance tricyclic diterpanes such as pimarane and dehydrabiectane and tetracyclic diterpanes such as phyllocladene are detected from the samples. Besides, some special biomarkers such as oleanene, ursene and other pentacyclic triterpenoids are also detected from these samples. Although three kinds of biomarkers are detected in the same strata, they come from different plants. Tricyclic diterpanes and tetracyclic diterpanes mainly come from gymnosperm (in particular the conifer), pteridophyte, bryophyte and pteridophyte respectively, whereas pentacyclic triterpenoids mainly come from angiosperm. This shows that the input of organic matter in the coal source rocks, the third Member of Shahejie Formation, Low-Eocene, Eastern Depression, Liaohe Basin, is of obvious diversification and complexity.

**Key words** Liaohe Basin coal measure strata tricyclic diterpane tetracyclic diterpane

## 1 前言

随着煤成油在世界各地的不断发现,有关的煤成油理论也日渐成熟和完善。煤及煤成油中生物标志化合物的分布特征是煤成油理论的重要组成部分。煤中丰富的生物标志化合物不仅能为我们提供有关煤系有机质组成和来源方面的信息,同时也为煤成油的判识和油源对比提供了许多有效的指标和参数。第三系是我国乃至世界上重要的聚煤期之一。目前我国和世界上的许多煤成油田均与第三系煤系地层有关,如澳大利亚的吉普斯兰盆地( $K_3-E_3$ ),印度尼西亚的马哈坎三角洲库特盆地(下第三系),加拿大的波沸特-马更些盆地(第三系),我国的百色盆地(下第三系),琼东南盆地(下第三系)。本文对我国辽河盆地东部凹陷煤系烃源岩中检出的丰富的扁枝烷,海松烷等二萜类化合物的组成特征和成因进行了探讨,并简述了其可能的地质意义。

## 2 样品与实验

### 2.1 样品

样品采自辽河盆地东部凹陷下第三系沙河街组三段,样品的沉积环境为内陆淡水湖沼及泛滥平原相,所分析样品的基本地球化学参数如表1。样品的总有机碳含量变化在15.12%~39.37%之间,样品类型属于高碳泥岩和煤,样品的氯仿沥青“A”含量变化在0.5197%~2.2640%之间,烃含量变化在0.1785%~0.6611%之间。氯仿抽提物沥青“A”中饱和烃和芳烃含量较低,而非烃和沥青质的含量则很高,具典型的煤系烃源岩的族组成特征。煤岩学研究表明,辽河盆地东部凹陷下第三系煤系烃源岩中主要的有机显微组成是镜质体(表2),其含量一般都在70%以上,高的可达90%。而壳质组,惰性组和腐泥组的含量则比较低。所分析的样品的镜质体反射率 $R_o$ 值变化在0.475%~0.539%,处在未成熟至低成熟热演化阶段。干酪根元素分析结果表明,样品的H/C原子比变化在1.01~1.16之间,O/C原子比变化在0.31~0.34之间,均属于I型干酪根。

表1 样品的基本地球化学参数  
Table 1 Basic geochemical parameters of the samples

井号	井深 / m	层位	岩性	TOC / %	“ A ” / %	HC / %	族组成 / %				饱 / 芳	转化率 / %	
							芳烃	非烃	饱和烃	沥青质		“ A ” / TOC	HC / TOC
小13井	1531	$E_3^3$	煤	39.37	0.5886	0.1686	12.24	28.58	16.40	42.70	1.34	1.495	0.428
小13井	1536	$E_3^3$	炭质泥岩	19.09	1.1101	0.3880	15.03	26.81	19.92	37.84	1.33	8.815	2.358
小12井	1637	$E_3^3$	炭质泥岩	15.12	0.5197	0.1785	12.66	28.96	21.69	36.45	1.71	3.437	1.181
小12井	1642	$E_3^3$	煤	35.71	1.7138	0.6010	13.90	28.31	21.17	36.22	1.52	4.799	1.683
欧15井	1767	$E_3^3$	煤	36.80	2.2640	0.6611	13.73	30.07	15.47	40.34	1.13	6.152	1.797

表2 样品的有机岩石学及干酪根元素分析结果  
Table 2 Analytic results for organic petrology and kerogen elemental analyses

井号	井深 / m	层位	岩性	镜质组 / %	惰性组 / %	壳质组 / %				腐泥组 / %	H/C	O/C	$R_o$ / %
						角质体	孢子体	树脂体	碎屑类质体				
小13井	1531	$E_3^3$	煤	70	3	16	3	2	5	1	1.01	0.32	0.494
小13井	1536	$E_3^3$	炭质泥岩	72	20	2	3		3	0	1.10	0.31	0.479
小12井	1637	$E_3^3$	炭质泥岩	79	12	3	2		4	0	1.11	0.33	0.475
小12井	1642	$E_3^3$	煤	82	6	5	2		3	2	1.16	0.31	0.483
欧15井	1767	$E_3^3$	煤	90	2	3	2		2	1	1.07	0.34	0.539

## 2.2 实验

泡抽提液，静置48小时，过滤，除去沥青质，用硅胶-氧化铝色谱柱分离饱和烃，芳烃和非烃。

对饱和烃馏分进行气相色谱-质谱（GC-MS）分析。分析仪器为配有HP5890II型气相色谱仪的HP5989A型质谱仪。色谱条件为：HP-5色谱柱，柱长30 m，内径0.25 mm，载气He，程序升温以4 /min从80 升至200 ，再以3 /min从200 升至300 。质谱条件为：离子源温度250 ，电子能量70eV，EI源。

## 3 结果

### 3.1 正构烷烃分布特征

在所有样品的GC-MS总离子流图上（图1）都有一组明显突出的峰群，其含量远远超过正构烷烃的含量，以至于在总离子流图上几乎看不出正构烷烃化合物，经过处理后计算的各样品的色谱参数如表3，从图1和表3可以看出，所分析的样品的正构烷烃化合物都为后高单峰型，主峰碳为C<sub>29</sub>和C<sub>31</sub>，所有样品的OEP值都在7以上，CPI值均在3以上，具有明显的未成熟烃源岩的热演化特征。

### 3.2 支链烷烃分布特征

支链烷烃中姥鲛烷含量最高，其次是植烷，多数样品中姥鲛烷和植烷的含量均超过了其相邻的nC<sub>17</sub>和nC<sub>18</sub>烷烃的含量。分析的所有样品的Pr/Ph比值均大于2，具典型的煤系烃源岩的异构烷烃分布特征（表3）。

### 3.3 二萜类化合物的分布特征

对总离子流图中的突出峰群进行质谱棒图鉴定，这一组峰群一般由6~7个化合物组成，其基峰分别为123（2个），233（1个），237（1）个，247（1个）255（2个）。根据质谱棒图分析与有关的文献对比<sup>[1~3]</sup>，可鉴定出这7个化合物分别是18-降海松烷（1号峰）、海松烷（2号峰）、16（H）扁枝烷（3号峰）、16（H）扁枝烷（4号峰）、脱氢松香烷（5号峰）、未知（6号峰）和西蒙内莉烯（7号峰），上述化合物的鉴定依据如表4，其结构及质谱断裂机理如图2。

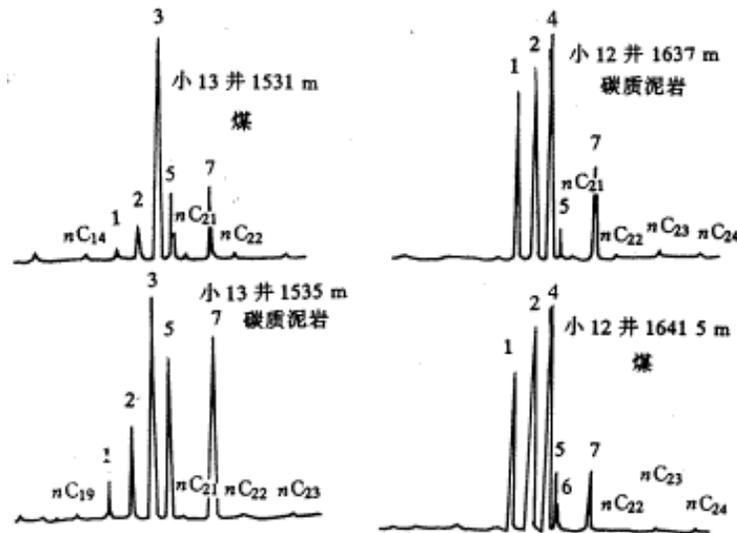


图1 辽河盆地东部凹陷煤系地层样的RIC图

Fig.1 RIC of alkane hydrocarbon in coalbed samples from Eastern Depression, Liaohe Basin

表3 辽河盆地东部凹陷煤系烃源岩样的色谱参数

Table 3 GC-MS parameters for coal source rocks in the Eastern Depression of Liaohe Basin

井号	井深 / m	主峰碳	C <sub>21</sub> -C <sub>22</sub> <sup>+</sup>	C <sub>21</sub> +C <sub>22</sub> /C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub>	Pr/Ph	Pr/nC <sub>17</sub>	Ph/nC <sub>18</sub>	OEP	CPI
小13	1531	C <sub>29</sub>	0.35	0.20	3.08	0.69	0.27	7.03	6.49
小13	1536	C <sub>31</sub>	0.50	0.71	2.07	1.04	0.55	8.08	3.10

小12	1637	C	0.17	0.17	2.03	1.41	1.03	13.43	9.00
小12	1642	C <sub>29</sub>	0.26	0.25	2.14	1.54	1.01	7.45	5.65
欧15	1767	C <sub>29</sub>	0.25	0.13	2.62	1.97	0.81	7.96	6.15

表4 辽河盆地东部凹陷煤系地层样中的二萜类化合物

Table 4 Diterpane compounds from coalbed samples, Eastern Depression, Liaoh Basin

峰号	化合物	分子式	分子量	基峰 m/z	关键离子*
1	18-降海松烷	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	262	233	109(66) 123(98) 262(16)
2	海松烷	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub>	276	247	109(45)123(84)163(5.0)261(18)276(24)
3	16 (H) 扁枝烷	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub>	274	123	163(13)231(12) 259(24)274(26)
4	16 (H) 扁枝烷	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub>	274	123	163(5)231(15)259(29)274(33)
5	脱氢松香烷	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>	270	255	159(24)173(32)185(1.5)199(7)270(38)
6	未知	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub>	270	255	131(84)146(95)185(29)227(1.1)270(95)
7	西蒙内莉烯	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub>	252	237	153(11)165(21)179(1.7)195(43)252(44)

\*注：括号中的数字为该离子相对于基峰的百分含量

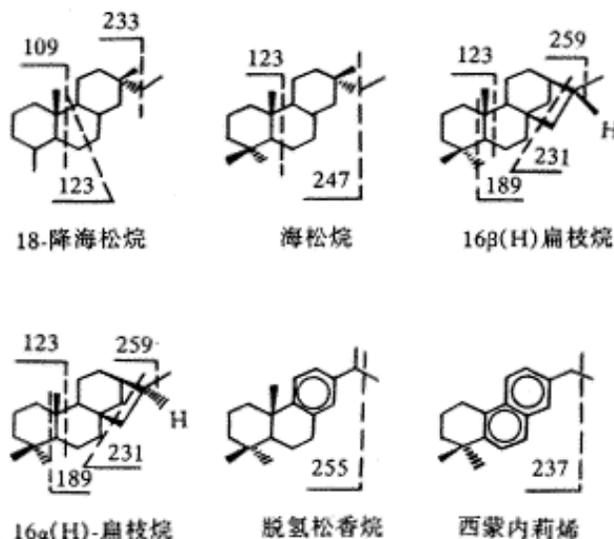


图2 二萜烷的分子结构

Fig.2 Molecular structure of diterpenoids

### 3.4 其它类型的生物标志化合物

在上述样品中均未检测出一般烃源岩和原油中常见的甾烷和藿烷类生物标志化合物，也未检测到二环倍半萜烷类和长侧链的三环二萜烷类，却检测到了一些罕见的五环三萜类化合物（图3，表5），如奥利-13（18）烯，奥利-18-烯，乌散-12-烯以及奥利-12-烯等。这说明辽河盆地东部凹陷下第三系沙三段煤系地层在沉积环境和母质组成上与我国其它地区的煤系烃源岩存在着较大的差别。

## 4 讨论

扁枝烯等四环二萜类化合物最早是从扁枝类针叶树中分离获得的〔4〕。所以扁枝烷等化合物主要检出于裸子植物发育的中生代至新生代样品中，但最近在许多泥盆系样品中也检出了丰富的扁枝烷等四环二萜烷。如盛国英等在我国云南泥盆系禄劝角砾质残植煤中检出了极丰富的扁枝烷等四环二萜烷类，程顶胜等也在我国云南禄

功, 云南华坪, 四川渡口和安徽剿县等地的泥盆系地层中均检出了丰富的扁枝烷类。此外在石炭系及第三系煤

萜烷。这说明扁枝烷类四环二萜烷的前身物可能不只限于裸子植物和针叶植物, 程顶胜等认为蕨类植物也是其主要生源之一〔3〕。但与辽河盆地东部凹陷下第三系沙三段煤系地层中异常丰富的扁枝烷类四环二萜烷共同检出的还有海松烷, 脱氢松香烷和西蒙内莉烯等三环二萜烷类, 其含量也异常丰富。而海松烷和松香烷类化合物显然是松柏类等陆生高等植物来源的, 其前身物主要是高等植物中的树脂体组分〔7〕。因此, 在以高等植物为主要母质组成的烃源岩及其所产出的原油中, 基本上均能检测出含量不等的海松烷和松香烷类等三环二萜类化合物。相反扁枝烷类四环二萜烷的分布则要局限的多。例如, 在我国目前已发现有煤成油气流聚集的盆地如吐哈盆地, 准噶尔盆地, 塔里木盆地, 柴达木盆地, 三塘湖盆地及南海莺-琼盆地等盆地的煤系地层及其原油中均检测到了含量丰富的海松烷和松香烷等三环二萜类化合物, 但均未检测出或仅含有极少量的扁枝烷类等四环二萜类。而近年来的研究也表明, 我国富含树脂体的沉积物中也基本不富含有四环二萜烷, 例如几乎全由树脂体组成的抚顺树脂煤和含树脂体8.4%~9.1%的广西百色褐煤中检出的二萜烷主要是具海松烷和松香烷骨架的化合物, 扁枝烷等四环二萜烷只检出于抚顺树脂煤中, 而且含量极低〔2〕。盛国英等认为我国煤系地层中的扁枝烷类四环二萜烷的主要来源不一定是树脂体〔2〕。也就是说扁枝烷等四环二萜烷与海松烷和松香烷等三环二萜类化合物的主要来源是不完全相同的, 其中的扁枝烷类主要来源于蕨类植物和针叶植物, 而海松烷和松香烷等三环二萜类化合物则主要来源于针叶类裸子植物中的树脂体组份。

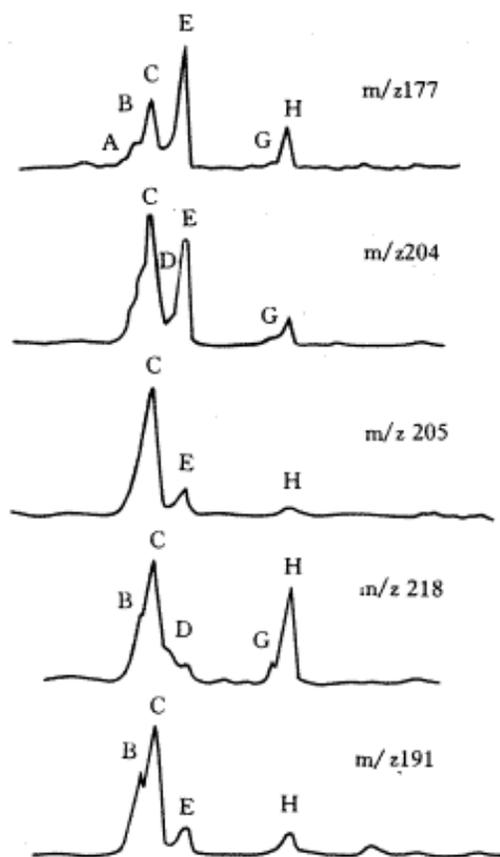


图3 辽河盆地东部凹陷煤系地层中检出的特殊类型生物标志化合物

Fig.3 Special biomarkers detected from coalbed samples, Eastern Depression, Liaohhe Basin

表5 东部凹陷煤系烃源岩检出的特殊类型生物标志化合物

Table 5 Special biomarkers detected from coalbed samples in the Eastern Depression, Liaohhe Basin

峰	化合物名称	分子式	质谱特征m/z

号			分子离子	
A	霍-22 (29) -烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	191
B	新霍-22 (29) -烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	191
C	奥利-13 (18) 烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	205
D	未知	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	191
E	奥利-18-烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	204
G	乌散-12-烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	218
H	奥利-12-烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	218

此外具有奥利烷和乌散烷骨架的五环三萜类化合物被认为是白垩系或更年轻时代的高等植物标志物。奥利烷可能来源于桦木醇 (betulins) 和被子植物中其它的五环三萜烯<sup>[8~11]</sup>, 而乌散烷等非霍烷类五环三萜烷也被认为主要来源于双子叶被子植物。由于被子植物出现较晚, 到晚白垩世 (<110Ma) 才变的兴盛起来, 所以至今为止在老于白垩纪的石油中还没有发现奥利烷和乌散烷的例子<sup>[12]</sup>。

上述主要来源并不完全相同的化合物同时出现在同一套地层中, 说明辽河盆地东部凹陷下第三系沙三段煤系地层有机质在母质组成上的多样性和复杂性。从孢粉分析资料来看, 辽河盆地地下第三系沙三段煤系地层中的植物类型是多种多样的, 其中被子植物有: 栎 (*Quercus*)、榆 (*Ulmus*)、胡桃 (*Juglans*)、核桃 (*Caray*)、桦木 (*Betula*)、桤木 (*Alnus*)、榛木 (*Corylus*)、裸子植物有: 松 (*Pinus*)、云杉 (*Picea*)、冷杉 (*Abies*)、油杉 (*Keteleeria*)、雪松 (*Cedrus*)、杉科 (*Taxodiaceae*) 和麻黄 (*Ephedra*) 等, 蕨类植物有: 水龙骨科 (*Plyodiaceae*)、希指蕨 (*Schizaea*)、铁线蕨 (*Adiantum*) 和海金沙科 (*Lygodiaceae*) 等。上述丰富多彩的植物组合是形成辽河盆地地下第三系沙三段煤系地层中同时富含三环二萜烷、四环二萜烷和奥利烷、乌散烷等非霍烷类五环三萜烷等三类主要来源各异的生物标志化合物的重要原因。

从样品的分布情况来看, 同时检出上述三类化合物的样品其成熟度都不高 (表2), 成熟度最高的欧15井1767 m的煤样其镜煤反射率也只有0.539%, 其它样品的镜煤反射率也都不超过0.50%, 尚处于未成熟热演化阶段。相反, 在许多成熟度较高的样品中 (如Ro大于0.55%以后), 上述三类化合物的含量均有了显著的下降, 其中许多样品中只能检出降海松烷和海松烷类三环二萜烷, 其它各类化合物则基本检测不到了。这说明, 上述三类化合物的高含量, 还可以反映其所经历的相对较低的热演化状况。

## 5 结论

辽河盆地东部凹陷煤系地层中含有极丰富的海松烷和脱氢松香烷等三环二萜烷和扁枝烷类的四环二萜烷, 此外还含有较为罕见的奥利烯和乌散烯等五环三萜类。上述三类化合物尽管出现在同一套地层中, 但它们的主要来源并不完全相同。其中三环二萜烷主要来源于高等植物中的树脂体组份, 四环二萜烷则以蕨类植物和针叶植物为主要来源, 而奥利烷、乌散烷等非霍烷类五环三萜类的主要母源则是高等植物中的被子植物。上述三类主要来源并不完全相同的化合物同时出现在同一套地层中, 说明辽河盆地东部凹陷下第三系沙三段煤系地层有机质在母质组成上的多样性和复杂性。此外, 上述三类化合物的高含量, 还可以反映其所经历的相对较低的热演化状况。

第一作者简介 妥进才 男 1964年出生 博士研究生 副研究员 有机地球化学和石油地质

作者单位: 妥进才 王先彬 陈践发(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 兰州730000)

郭克园 陈振岩 朴明植 (辽河石油管理局勘探开发研究院 辽宁盘锦 124010)

## 参考文献

- [1] 戴卿林, 梅博文. 树脂二萜类的成岩产物及其热转变 [J]. 石油与天然气地质, 1988, 9 (2): 115~124
- [2] 盛国英, 傅家谟, 刘德汉等. 富含于泥盆系角质残植煤中的四环二萜烷 [J]. 石油与天然气地质,

1991, 12 ( 2 ) : 107 ~ 116

1997, 24 ( 5 ) : 42 ~ 46

- [4] 龙康侯等. 萜类化学 [ M ] .北京 : 高等教育出版社, 1995.215 ~ 233
- [5] 王铁冠. 生物标志物地球化学研究 [ M ] . 武汉 : 中国地质大学出版社, 1991.35 ~ 41
- [6] Thomas Schuize, Walter Michaelis. Structure and genesis of terp enoids from some coals in Germany [ J ] .  
Org. Geochem. , 1990,16:4 ~ 6
- [7] 曾宪章, 梁狄刚, 王忠然等. 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物 [ M ] .兰州 :甘肃科学技术出版社, 1989.87 ~ 92
- [8] Grantham P J, Posthuma, Baak A. Triterpanes in a number of Far-Easter n crude oils. In: Bjor y M. et al ,  
eds. Advance in Organic Geochemistry [ C ] . 1 981 [ A ] .New York:J Wiley and sons, 1983.675 ~ 683
- [9] Whitehead E V. Molecular evidence for the biogenesis of petroleum an d qas [ A ] . In:Ingerson E , ed.  
Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry a nd Biogeochemostry [ C ] . Vol.III. The Clarke Co, 1973.158 ~  
211
- [10] Whitehead E V. The structure of petroleum pentacyclanes [ A ] . In: Tissot B , Bienner F , eds. Advance in  
Organic Geochemistry [ C ] . 1973 Techi p,1974.225 ~ 243
- [11] Ten Haven H L , Rullk • tterq J. The diagenetic fate of taraxer-1 4-ene and oleanene isomers [ J ] .  
Geochimica et Cosmochimica Acta.1988, 52: 2543 ~ 2548
- [12] K E 彼得斯, J M 莫尔多万著.姜乃煌, 张水昌, 林永汉等译. 生物标记化合物 指南 [ M ] .北京 : 石油  
工业出版社, 1995.110 ~ 111

收稿日期 : 1998-03-04 收修改稿日期 : 1998-12-14