

文章编号: 1000-0550(2003)02-0360-06

单甲基支链烷烃的单体碳同位素研究^①

卢 鸿 孙永革 彭平安

(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)

摘 要 轮南 14 井三叠系油砂中烷烃类呈双峰型分布,前峰型正构烷烃 ($nC_{12} \sim nC_{22}$) 单体碳同位素较轻 ($-33.72\text{‰} \sim -32.84\text{‰}$); 后峰型正构烷烃 ($nC_{25} \sim nC_{32}$) 单体碳同位素略重 ($-32.02\text{‰} \sim -30.90\text{‰}$), 反映两种不同生源的生烃贡献。同时, 在后峰型正构烷烃之间检测到了丰富的单甲基支链烷烃系列化合物, 该类化合物与后峰型正构烷烃具有相同的单体碳同位素组成 ($-30.52\text{‰} \sim -31.64\text{‰}$), 指示二者具有共同的母质成因。文献及实测单体碳同位素组成表明单甲基支链烷烃属细菌等微生物来源, 因此, 对传统的双峰型分布中后峰正构烷烃属高等植物来源的认识提出置疑。

关键词 双峰型正构烷烃 单甲基支链烷烃 单体碳同位素组成 母质来源

第一作者简介 卢鸿 男 1971 年出生 博士后 油气地球化学和有机地球化学

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 引言

单体碳同位素分析技术的出现, 使得有机质碳同位素研究进入分子级水平, 现在已被广泛应用于石油地球化学、生物地球化学、生物标志物地球化学和(古)环境地球化学。所分析的单体化合物种类包括正构烷烃、类异戊二烯烃、轻烃、萜类、甾烷类、卞啉、氨基酸、糖类和多环芳烃等。单甲基支链烷烃系列化合物通常含量较低, 利用尿素络合手段难于进行单类化合物分离, 只能将烷烃分为正构烷烃加简单支链烷烃和支链/环烷烃两个组分, 需要用 5A 分子筛进一步将简单支链烷烃和正构烷烃分离开来, 因此有关单体碳同位素研究的报道比较少见。在轮南 14 井三叠系油砂中发现有较高含量的单甲基支链烷烃系列化合物, 可以进行单体碳同位素分析。本文对其结果进行了分析, 并将其与正构烷烃的单体碳同位素组成进行了讨论, 对其中高碳数正构烷烃的来源提出了新的认识。

2 样品与分析

样品为一油砂, 采于塔里木盆地轮南油田轮南 14 井 (T, 4 615.2 m)。剥去外层后经无水乙醇洗净, 粉碎后用三氯甲烷抽提 72 小时。抽提物用石油醚沉淀过夜脱沥青质后, 用氧化铝-硅胶柱层析进行族组分分离, 分别用石油醚、苯和乙醇冲脱烷烃、芳烃和非烃组分。烷烃馏分分别进行 GC/MS 和 GC-C-MS 分析。

单体碳同位素分析所用仪器为 Finnigan 公司生

产的 GC-delta XL plus 新型同位素质谱仪。实验条件如下: HP-5 石英毛细柱 (30m × 0.32mm × 0.25 μm); 升温程序是在 60 °C 恒温 5 min, 以 3 °C /min 升温到 290 °C, 恒温 30 min, 载气用 He, 气化室温度 300 °C。分流比为 5:1; 碳同位素比值经 PDB 标准换算。仪器状态采用随仪器配送的挪威混合标样每天进行标定。该标样由正构烷烃 nC_{13} nC_{14} nC_{16} nC_{17} nC_{18} nC_{20} nC_{23} nC_{24} nC_{26} nC_{30} nC_{32} 和姥鲛烷、植烷人工合成标样配置而成, 分析过程中的检测结果表明, 绝大多数单体的标准偏差小于 0.5, 表明仪器状态稳定, 测试结果可信。

烷烃色谱质谱使用英国 Micromass 公司 Platform II GC/MS 分析系统进行分析。色谱条件: DB-5 石英毛细柱 (30m × 0.32mm × 0.25 μm); 温度程序在 65 °C 恒温 1 min, 以 3 °C /min 升温到 290 °C, 恒温 20 min, 载气用 He, 气化室温度 300 °C。质谱条件: 采用 EI(70 eV) 电子轰击方式, 发射电流 200 μA, 光电倍增电压 500 V, 扫描范围 M/Z 50 ~ 600 扫描时间 0.95 s。

3 分析结果

3.1 单体碳同位素分析结果

烷烃单体碳同位素分析结果如图 1a 从 m/z 44 质谱图中可见, 整个谱图基本呈双峰态分布: 前峰型化合物主要是碳数在 $nC_{12} \sim nC_{22}$ 的正构烷烃, 主峰碳数为 nC_{15} , 单体碳同位素组成较轻 ($-33.72\text{‰} \sim$

① 国家基础研究“973”项目(编号: G1999043308)和中国科学院创新知识工程项目(KZCX1-SW-18)资助

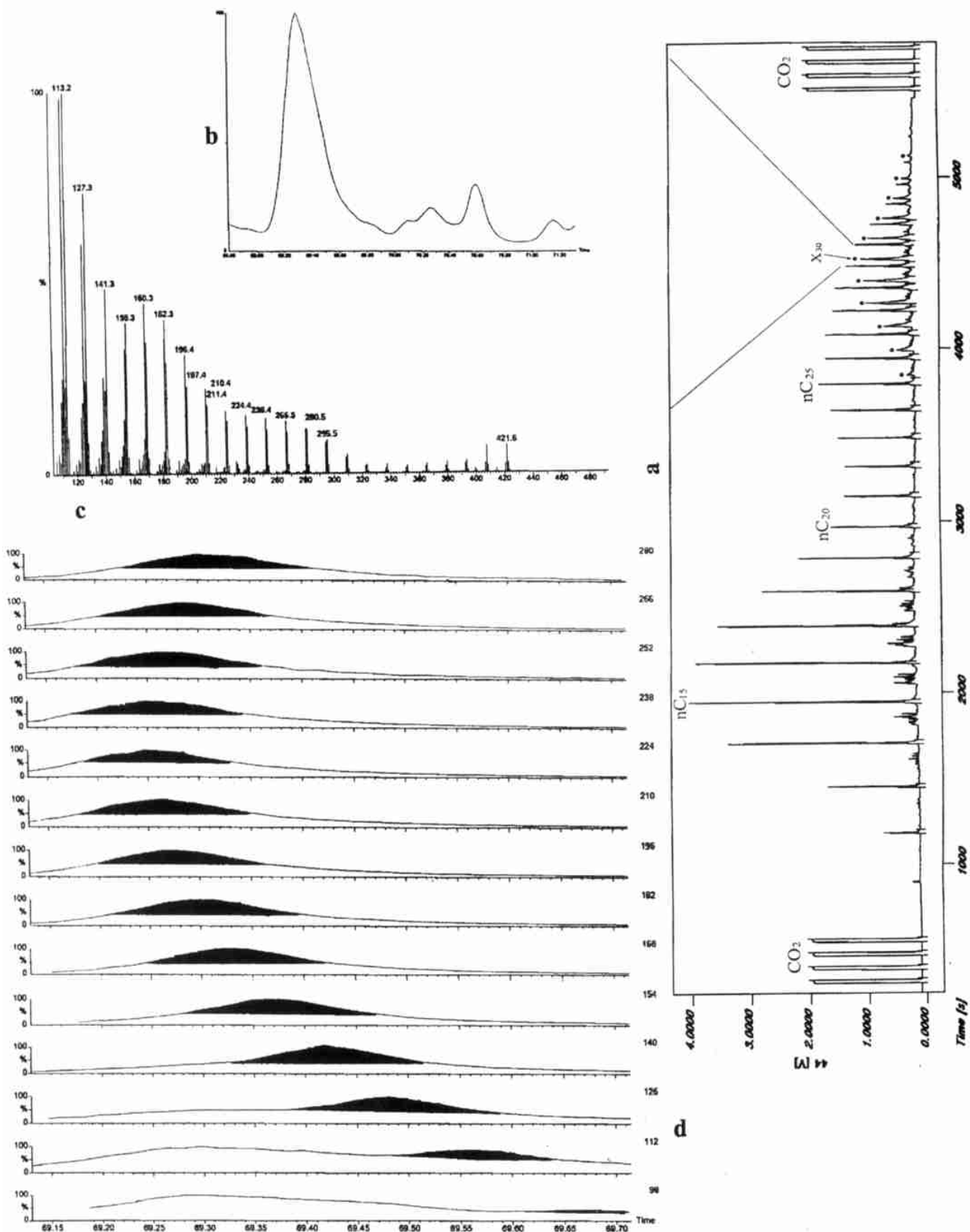


图 1 轮南 14 井 T_{III} (4 615. 2 m)油砂烷烃单体碳同位素及色谱—质谱分析结果图

Fig. 1 GC-IRMS analysis and its chromatogram for saturated hydrocarbon fraction of an Triassic oilsand sample from Lunnan Well 14, Lunnan Oilfield, Tarim Basin

- 32.84‰), 呈明显的轻奇碳数优势; 后峰型化合物主要是碳数为 $nC_{23} \sim nC_{35}$ 的正构烷烃, 主峰碳数为 nC_{29} , 单体碳同位素组成略重 (- 32.02‰ ~ - 30.90‰), 高碳数部分呈明显的轻偶碳数优势 (图 2) 通常, 化合物单体碳同位素组成取决于先驱生物所利用的碳源及其生物合成、同化过程中的碳同位素分馏效应; 同一来源的正构烷烃应该具有相同或相似的单体碳同位素组成, 而不同来源的正构烷烃单体碳同位素组成上存在一定差异。上述低碳数正构烷烃与高碳数正构烷烃在碳同位素组成上的差异, 明显指示具有不同的母源输入。

此外, 在后峰型正构烷烃 $nC_{25} \sim nC_{35}$ 之间具有另一明显的同系物化合物存在 (图 1a 实心圆点部分), 该系列化合物单体碳同位素组成分布在 - 30.52‰ ~ - 31.64‰ 之间, 基本与后峰型正构烷烃相接近, 表明二者可能具有相同的母质。

3.2 色谱-质谱分析结果

3.2.1 常规生物标志物的分布与组成

饱和烃色谱-质谱分析结果表明, $m/z123$ 质量色谱图中检出的倍半萜烷, 主要是具有补身烷骨架的 C_{15} 和 C_{16} 倍半萜烷系列化合物, C_{14} 倍半萜烷未检出。其中, $C_{15}-\delta(H)$ 补身烷和 $C_{16}-\delta(H)$ 升补身烷含量较高, 并含有一定量的 4, 4, 8, 8, 9 和 4, 4, 8, 9, 9 重排补身烷。由于补身烷被认为是一类指示细菌等微生物生源的标志物^[1], 因此在本样品中的检出指示细菌的生源贡献。

$m/z191$ 质量色谱图中检出的萜类化合物, 主要是 $C_{19} \sim C_{26}$ 三环萜烷和 $C_{27} \sim C_{35}$ 五环三萜烷系列化合物, 后者含量相对较高。其中, $T_s/T_m = 0.835$, $C_{29}H/C_{30}H = 0.473$ 。此外, 相对较高的伽马蜡烷也有检出,

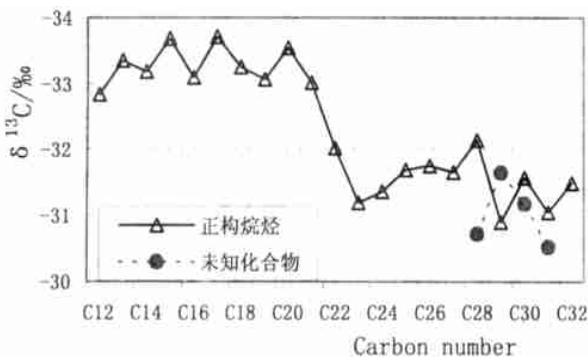


图 2 轮南 14 井三叠系油砂烷烃单体碳同位素分布

Fig. 2 Distributions of stable carbon isotopic compositions with their carbon numbers for n -alkanes and some long-chain monomethylalkanes in an oilsand sample from Lunan Well 14, Lunan Oilfield, Tarim Basin

$G_a/C_{30}H = 0.435$, $G_a/C_{31}H = 1.374$, 指示半咸水-咸水沉积环境

$m/z217$ 质量色谱图中检出的 C_{27} 、 C_{28} 和 C_{29} 甾烷呈反“L”型分布, 以 C_{29} 甾烷含量略高, 甲基甾烷含量较低。通常, C_{29} 甾烷含量相对高于 C_{27} 和 C_{28} 甾烷, 被认为是高等陆地植物贡献较大的依据, 但是这一分布型式在前寒武纪、奥陶纪原油和前泥盆纪沉积岩中也常被检出, 因此 C_{29} 甾烷也被认为是来源于初级的高等藻^[2]、蓝绿藻^[3] 或蓝细菌^[4] 等。

质谱资料未见有明显的高等植物来源的生物标志物 (如奥利烷等) 存在。

3.2.2 未知化合物的鉴定

该系列化合物位于后峰型高碳数正构烷烃 ($nC_{25} \sim nC_{35}$) 之间, 出峰顺序位于同碳数的正构烷烃之后 (图 1a)。图 1b 为放大的部分, 其中主峰化合物在质谱图中以一系列的偶数质量碎片离子为特征 (图 1c), 并且是由一系列碳数相同、甲基取代碳位不同的几个不能分离开的化合物构成的混合物 (图 1d)。

化合物的质谱图中通常以奇数碎片离子峰为多, 以偶数碎片离子峰为特征的化合物主要见于甲基支链烷烃系列化合物中。对于质谱图中偶质量数碎片离子丰度较高的原因, McCarthy 等^[5] 认为是在断裂过程中由于氢转移而形成的。由于支链烷烃将在支链点处优先断裂, 导致形成奇质量数 (偶电子) 和偶质量数 (奇电子) 离子碎片, 而且偶质量数碎片的丰度将大大提高, 这一特征也被用来确定支链点的位置。单甲基支链烷烃已通过合成标样的质谱图、相对保留时间、特征碎片离子的分布等得到确认。

本文样品中未知化合物的分布非常类似于 U. C. Klomp^[6]、Jackson 等^[7]、Fowler & Douglas^[4]、Summons 等^[8,9] 和 Shiea 等^[10]、Kenig 等^[11] 等文献中关于单甲基支链烷烃系列化合物的报道, 根据质量色谱图、特征碎片离子及化合物质谱图等, 可确认本文中前述的未知化合物属单甲基支链烷烃系列化合物。

4 讨论

4.1 单甲基支链烷烃的来源探讨

单甲基支链烷烃最早检出于东西伯利亚前寒武系原油及沉积物中, 主要包括 $C_{24} \sim C_{30}$ -12 甲基烷烃和 $C_{26} \sim C_{30}$ -13 甲基烷烃, 在南阿曼的前寒武系原油和古生界原油 (均为藻类母质成因) 中也检出了非常丰富的单甲基支链烷烃。在现代沉积物中, 蓝绿藻虽然含有较多的 4-, 5-, 6-, 7 和 8 甲基十七烷单甲基化合物^[12,13], 因此藻类等水生生物可作为支链烷烃的母质生源^[14], 但是这些生物中并未发现有高分子量的烷烃; 对中间

单甲基支链烷烃可能为直接生物来源的讨论主要集中在蓝细菌上,因为它们迄今已知生物能够合成这种烷烃的唯一微生物,因此蓝细菌一直被认为是这类化合物的主要生源。但是,蓝细菌培养物和现代蓝细菌群体所产生的单甲基烷烃及其异构体的碳数分布范围通常是在 $C_{17} \sim C_{21}$ 之间^[10,11],而古代沉积物和原油中单甲基烷烃的碳数分布范围在 $C_{15} \sim C_{33}$ 之间^[4,7,8,9],二者并非完全吻合,导致对蓝细菌作为单甲基烷烃的直接生物来源这一认识产生怀疑。

从含官能团先质上讲,多类细菌具有合成高位取代的羧酸或醇的能力,但是异构体碳数范围有限,如选择性硫酸盐还原菌中的 10-甲基 $C_{15} \sim C_{18}$ 直链酸^[15]; 硫杆菌中的 10 和 11-甲基 C_{18} 羧酸^[16]; 真菌中碳数达 C_{24} 的 10-甲基和 (w-8)-甲基羧酸^[17]; 放线菌类 *Microbispora* 中的 10-甲基 C_{16} 和 C_{17} 羧酸^[4],以及检出于喜热菌 *Thermomicrobium roseum* 中的 11-、13-和 15-甲基 $C_{18} \sim C_{22}$ 二醇^[18]。Thiel 等^[19]在与海绵状物共生的真菌中检出了一系列 $C_{15} \sim C_{25}$ 中间支链链烷酸,这一发现有利地支持了 Summons^[20]和 Summons 等^[8,9]的假设,即单甲基支链烷烃可能来自官能团化脂类先质的成岩作用产物,但是仍然不能解释常见于原油和古代沉积物中单甲基支链烷烃的碳数范围。

所有已发表的有关在蓝细菌培养物和现代及全新世蓝细菌群体中检出的单甲基支链烷烃的数据均来自有机抽提物, Kenig^[21] 则对来自全新世蓝细菌群进行了开放式裂解实验。研究表明,裂解实验与抽提实验所获得的单甲基支链烷烃的分布完全不同。在抽提物中,7-甲基十七烷和 8-甲基十六烷是存在于 $C_{16} \sim C_{23}$ 范围内的唯一痕量单甲基支链烷烃, Boon 等^[22] 揭示 Solar 湖蓝细菌席中也具有近似的分布趋势,并认为是由于短链烃的优先降解造成的;而在 $C_{24} \sim C_{40}$ 范围内也检出了大量的长链单甲基支链烷烃异构体,其碳同位素数据及结构分析表明来源于以蓝细菌为食的昆虫的角质层蜡。但是,昆虫不可能是样品中裂解实验所获得的单甲基支链烷烃的生物来源。因为在昆虫来源的单甲基支链烷烃中,甲基取代位仅位于奇数碳原子上,而且其直链碳骨架也主要是奇数碳原子^[11]。而在菌席的裂解实验中,甲基基团在奇数和偶数碳原子上均有所发现,而且直链碳骨架并没有奇数碳优势。也就是说,昆虫来源的单甲基支链烷烃只是易于抽提的角质层蜡的一部分而且仅在抽提物中有所检出,单甲基支链烷烃在昆虫表皮的不可抽提物的裂解实验中并不存在。所以,蓝细菌席裂解产物中的单甲基支链烷烃必然来源于菌席中的初始真菌群的不可抽提物和/或以菌席群为食的异养细菌群(如真菌和古细菌)。本次样品

中检测到的单甲基支链烷烃单体碳同位素组成在 $-30.52\text{‰} \sim -31.64\text{‰}$ 范围内,基本与异养细菌的碳数分布 ($C_{20} \sim C_{29}$) 和碳同位素组成 ($\delta^{13}C = -30\text{‰}$) 相接近^[23],因此,样品中检测出的单甲基支链烷烃系列化合物,主要与细菌等微生物活动有关。

Klomp 认为伴随中间单甲基支链烷烃的出现可能有中间双甲基支链烷烃的存在,尽管 Fowler and Douglas 对双甲基支链烷烃的鉴定尚持有异议,仍然有不同二甲基烷烃化合物的相关报道。基于对单体碳同位素的报道,本文对双甲基和多甲基支链烷烃暂不作深入报道。

4.2 后峰型正构烷烃 ($nC_{23} \sim nC_{33}$) 的母质来源

传统的观点认为:碳数 $< C_{22}$ 的正构烷烃属菌藻类低等水生生物来源,而碳数 $> C_{22}$ 的正构烷烃通常属于高等植物表皮蜡来源,正构烷烃的双峰分布主要与水生低等生物和陆源高等植物的混合输入有关。通常,这一认识具有一定代表性,并被广泛应用于油源研究和烃源岩评价中。依据本文研究结果,所检测到的单甲基支链烷烃系列化合物与后峰型正构烷烃具有相同的单体碳同位素组成,指示二者具有共同的母质成因。但是,单甲基支链烷烃已被确认为属细菌等微生物生源,明显与传统的双峰型分布中后峰高碳数正构烷烃属高等植物来源的认识相矛盾。

事实上,通过对现代生物及近代沉积物中正构烷烃分布特征研究,已对高碳数正构烷烃的生源提出疑问^[24]。如分枝杆菌 (*Mycobacterium* sp.) 可以合成 C_{27} 、 C_{28} 、 C_{29} 正构烷烃;少数藻类除具有 $C_{15} \sim C_{17}$ 的低碳数主峰分布外,尚具有 $C_{23} \sim C_{31}$ 的高碳数主峰分布^[25,26]。Collister 等^[23] 则通过对 Green River 生油岩中正构烷烃的单体碳同位素组成研究,指出生油岩中有机质具有五种来源,即蓝细菌 ($C_{16} \sim C_{18}$, $\delta^{13}C = -37\text{‰}$)、浮游植物 ($C_{16} \sim C_{23}$, $\delta^{13}C = -32\text{‰}$)、化学自养细菌 ($C_{20} \sim C_{29}$, $\delta^{13}C = -38\text{‰}$)、异养细菌 ($C_{20} \sim C_{29}$, $\delta^{13}C = -30\text{‰}$) 和维管植物 ($C_{23} \sim C_{29}$, $\delta^{13}C = -29\text{‰}$)。这一结论说明高碳数正构烷烃也可以来自化学自养细菌和异养细菌,对以往认为高碳数正构烷烃来自维管植物的认识提出了新的见解。有理由认为本文所分析样品中的后峰型高碳数正构烷烃 ($nC_{23} \sim nC_{33}$) 并非属高等植物来源,主要基于如下几个原因:① 后峰型高碳数正构烷烃 ($nC_{23} \sim nC_{33}$) 与属微生物来源的单甲基支链烷烃具有相同或近似的碳同位素组成,均在 $-31.2\text{‰} \sim -32.4\text{‰}$ 范围内,并与 Green River 生油岩中被认为是来自化学异养细菌的碳数分布在 $C_{20} \sim C_{29}$ 之间的高碳数正构烷烃单体碳同位素组成 ($\delta^{13}C = -30\text{‰}$) 相接近;② 陆相原油的饱和烃碳同位素值通常 $> -28\text{‰}$ ^[27] 或 $>$

- 29‰^[28], 据此推断单体碳同位素值在 - 31.5‰ 左右的后峰型高碳数正构烷烃也不可能来自陆源高等植物; ③ 单从植物的碳同位素组成分布来说, C₃ 植物碳同位素组成主要在 - 28.0‰ ~ - 26.0‰ 之间, C₄ 植物主要在 - 13.0‰ ~ - 11.0‰, CAM 植物介于两者之间^[29], 也说明后峰型高碳数正构烷烃并非属高等植物来源

5 结论

在轮南 14 井三叠系油砂中检测出高含量的单甲基支链烷烃系列化合物, 该类化合物与后峰型高碳数正构烷烃具有相近的单体碳同位素组成, 指示二者具有相同的母质来源。但是, 单甲基支链烷烃明显属异养细菌等微生物来源, 与传统的双峰型分布中后峰高碳数正构烷烃属高等植物来源的认识相矛盾。本文从单甲基支链烷烃的单体碳同位素组成出发, 结合其生源探讨, 认为该样品中的高碳数正构烷烃并非属高等植物来源, 可能属细菌等微生物来源

致谢 本文承史继扬研究员多方指教, 谨致谢意! 感谢向同寿老师在质谱鉴定方面的探讨与帮助!

参考文献 (References)

- 1 王铁冠等. 生物标志物地球化学研究 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990 [Wang Tieguan, *et al.* Approach to biomarker geochemistry [M]. Wuhan: China University of Geosciences Press, 1990]
- 2 Grantham P J. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Oman crude oil [J]. *Organic geochemistry*, 1986, 10: 1~ 10
- 3 McKirdy D M, Hahan J H. The composition of kerogen and hydrocarbons in Precambrian rocks [A]. In Holland H D, Schidlowski M, eds. *Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere* [C]. Berlin: Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, 1982: 123~ 154
- 4 Fowler M G, Douglas A G. Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from Eastern Siberia [J]. *Organic geochemistry*, 1987, 11 (3): 201~ 213
- 5 McCarthy E D, Han J, Calvin M. Hydrogen atom transfer in mass spectrometric fragmentation patterns of saturated aliphatic hydrocarbons [J]. *Analytical Chemistry*, 1968, 40: 1475~ 1480
- 6 Klomp U C. The chemical structure of a pronounced series of iso-alkanes in South Oman crude oil. In Lethaeuser D, Rullkoter J, eds. *Advances in Organic Geochemistry* [J]. *Organic geochemistry*, 1986, 10: 807~ 814
- 7 Jackson M J, Powell T G, Summons R E, Sweet I P. Hydrocarbon show and petroleum source rocks in sediments as old as 1.7 × 10⁹ years [J]. *Nature*, 1986, 322: 727~ 729
- 8 Summons R E, Brassell S C, Eglinton G, Evans E, Horodysky R J, Robinson N, Ward D M. Distinctive hydrocarbon biomarkers

- from fossiliferous sediment of the Late Proterozoic Walcott Member, Chuar Group, Grand Canyon, Arizona [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 2625~ 2637
- 9 Summons R E, Powell T G, Boreham C J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia. III. Composition of extractable hydrocarbons [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52: 1747~ 1763
 - 10 Shiea J, Brassell S C, Ward D M. Mid-chain branched mono- and dimethylalkanes in hot spring cyanobacterial mats: a direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediment? [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 15: 223~ 231
 - 11 Kenig F, Sinnighe, Damste J S, De Leeuw J W, Huc A Y. Occurrence and origin of mono-, di- and trimethylalkanes in modern and Holocene cyanobacterial mats from Abu Dhabi, United Arab Emirates [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59: 2999~ 3015
 - 12 Han J, Calvin M. Branched alkanes from blue-green algae [C]. *Chem. Commun.*, 1970: 1490~ 1491
 - 13 菲尔普 R P 著, 傅家谟, 盛国英译. 化石燃料生物标志物—应用与谱图 [M]. 北京: 科学出版社, 1987 [Philip R P. *Fossil fuel biomarkers—Applied and chromatographic* [M]. Translated by Fu Jiamo, Sheng Guoying. Beijing: Science Press, 1987]
 - 14 王春江, 夏燕青, 张中宁, 傅家谟, 盛国英. 吐哈盆地侏罗系煤系有机质中支链烷烃的化学结构及地球化学意义 [J]. *地球化学*, 1997, 26 (1): 72~ 84 [Wang Chunjiang, Xia Yanqing, Zhang Zhongning, *et al.* The chemical structure and significance of the branched alkanes in organic from Jurassic rock, Tu-Ha Basin [J]. *Geochemistry*, 1997, 26(1): 72~ 84]
 - 15 Dowling N J E, Widdle F, White D C. Phospholipid ester-linked fatty acid biomarkers of acetate-oxidizing sulphate-reducers and other sulphide-forming bacteria [J]. *J. Gen Microbiol*, 1986, 132: 1815~ 1825
 - 16 Kerger B D, Nichols P D, Antworth C P, Sand W, Bock E, Cox J C, Langworthy T A, White D C. Signature fatty acids in the polar lipids of acid-producing *Thiobacillus* spp. methoxy, cyclopropyl, alpha-hydroxy-cyclopropyl and branched and normal monoenoic fatty acids. *FEMS Microbiol. Ecol*, 1986, 38: 67~ 77
 - 17 Campbell, Naworal. Composition of the saturated and monounsaturated fatty acids of *Mycobacterium phlei* [J]. *J. Lipid Res*, 1969, 10: 593~ 598
 - 18 Pond J L, Langworthy T A, Holzer G. Long-chain diols: a new class of membrane lipids from a thermophilic acterium [J]. *Science*, 1986, 231: 1134~ 1136
 - 19 Thiel V, Jenisch A, Worheide G, Lowenberg A, Reitner J, Michaelis W. Mid-chain branched alkanic acids from "living fossil" demosponges: a link to ancient sedimentary lipids? [J]. *Organic geochemistry*, 1999, 30: 1~ 14
 - 20 Summons R E. Branched alkanes from ancient and modern sediments: isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring [J]. *Organic geochemistry*, 1987, 11: 281~ 289
 - 21 Kenig F. C₁₆~ C₂₉ homologous series of monomethylalkanes in the pyrolysis products of a Holocene microbial mat [J]. *Organic*

- geochemistry, 2000, 31: 237~ 241
- 22 Boon J J, Hines H, Buntinggame A L, Klok J, Rijpstra W I C, de Leeuw J W. Organic geochemistry of Solar Lake laminated Cyanobacterial mats [A]. In Bjoroy M ed. Advances in Organic Geochemistry [C]. Wiley, Chichester, 1983. 207~ 227
- 23 Collister J W, Lichtfouse E, Hieshima G, Hayes J M. Partial resolution of sources of *n*-alkanes in the saline portion of the Parachute Creek Member, Green River Formation (Piceance Creek Basin, Colorado) [J]. Organic Geochemistry, 1994, 21: 645~ 659
- 24 丁雅秋. 关于我国东部某些现代沉积物正构烷烃特征与物质来源的讨论 [J]. 石油与天然气地质, 1985, 6(1): 96~ 102 [Ding Yaqiu. Discussion on characteristics and source for *n*-alkanes form some modern sediments in eastern China [J]. Oil and Gas Geology, 1985, 6(1): 96~ 102]
- 25 侯读杰, 林壬子, 王铁冠. 中国陆相沉积饱和烃生物标志物研究的新进展 [A]. 见: 林壬子主编. 油气勘探与油藏地球化学 [C]. 北京: 石油工业出版社, 1998. 49~ 53 [Hou Dujie, Lin Renzi and Wang Tieguan. Advances in study on the saturated biomarkers in Chinese terrestrial sediments [A]. In Lin Renzi ed. Petroleum Exploration and Reservoir Geochemistry [C]. Beijing: Petroleum press, 199. 49~ 53]
- 26 张林晔, 王铁冠, 黄第藩, 李钜源等. 某些现代生物中正构烷烃碳同位素研究 [J]. 科学通报, 1998, 43(22): 2 441~ 2 444 [Zhang Linye, Wang Tieguan, Huang Difan, *et al.* Stable carbon isotopic compositions of *n*-alkanes in some modern organisms [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43(22): 2 441~ 2 444]
- 27 Chung H M, Rooney M A, Toon M B, Claypool G E. Carbon isotope composition of marine crude oils [J]. AAPG Bulletin, 1992, 76: 1 000~ 1 007
- 28 包建平, 王铁冠, 王金渝等. 下扬子地区海相中、古生界有机地球化学 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1996 [Bao Jianpin, Wang Tieguan, Wang Jinyu, *et al.* Organic Geochemistry study on the Mesozoic and Paleozoic marine sediments and crude oils in Chinese Yangze region [M]. Chongqing Chongqing University Press, 1996]
- 29 Sukumar R, Ramesh R, Pant R K, *et al.* A $\delta^{13}\text{C}$ record of late Quaternary climate change from tropical peats in southern India [J]. Nature, 1993, 364: 703~ 705

Molecular Stable Carbon Isotopic Compositions of Mono-methyl Branched Alkanes

LU Hong SUN Yong-ge PENG Ping-an
(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese
Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract Bimodal distribution was explored for *n*-alkanes in an oilsand sample from well Lunnan 14, Lunnan oilfield, Tarim Basin, NW China. GC-C-IRMS analyses indicated that the stable carbon isotopic compositions for *n*C₂₃~*n*C₃₂ *n*-alkanes (-32.02‰~-30.90‰) were isotopically heavier than that of *n*C₁₂~*n*C₂₂ *n*-alkanes (-33.72‰~-32.84‰) which reflect the contributions of two different organic matter inputs. In the mean time, high content mono-methyl branched alkane homologues were detected during the *n*C₂₃~*n*C₃₂ *n*-alkanes which have the same or similar stable carbon isotopic compositions (-30.52‰~-31.64‰) with *n*C₂₃~*n*C₃₂ *n*-alkanes. This seems to mean that they share the same genetic scheme. According to marvelous literatures and the measured stable carbon isotopic compositions, mono-methyl branched alkanes should be derived from microorganism, thus, a suspicion was put forward for the general biological precursor of which the high molecular weight *n*-alkanes (*n*C₂₃~*n*C₃₂) were derived from higher plant.

Key words bimodal *n*-alkanes, mono-methyl branched alkanes, stable carbon isotope compositions, biological precursor