

我国稠油芳烃中新的生物标记化合物的 检出及其意义*

卢松年 李伟民 何 炜 汪建荣

(武汉地质学院北京研究生部)

史 继 扬

(中国科学院有机地球化学开放研究实验室, 贵阳)

油、岩芳烃馏分的研究近年来得到了很大发展, 1983 年 Seifert^[1] 首先利用核磁共振等手段证明了在芳甾烷季碳原子 C-17 位上有一个甲基, 并且可能是 17 β 型。C₂₆~C₂₈ 三芳甾烷(基峰 m/z 231) 在质量色谱图上出现五个峰, 是 20R 和 20S 异构体, 其中 C₂₆R 和 C₂₇S 的色谱保留时间一致^[1,2]。对于基峰 m/z 245 三芳甾烷系列结构的确认, 只是 Wardroper 等人^[2] 合成了四个化合物 (III, 20R IIa-c) 与三芳甾烷共流, 从而说明 m/z 245 质量色谱图中的四个峰可能分别是 III, IIa-c。尽管如此, 它们作为有机地球化学参数, 还是有许多学者做了探讨^[2-6]。苯并藿烷和 D 环芳构化 8, 14-开环藿烷是由 Hussler 等^[7] 首先在碳酸盐岩样品的芳烃馏分中检出, 盛国英等^[8] 在饱和烃馏分中也检出了苯并藿烷, 就其成因, 他们都提出了看法。

本文共分析了四个稠油、两个轻质油和四个岩石抽提物的芳烃馏分, 它们的饱和烃馏分已研究过了。在每个样品中均检测到不同丰度的三芳甾烷、苯并藿烷、D 环芳构化 8, 14-开环藿烷及烷基菲。此外, 值得着重指出是, 在一些样品中还检出四个新的同系物系列, 它们的基峰分别为 m/z 91、92、105、106。

1. 芳甾烷 所分析的十个芳烃样品中, 均无单芳甾烷。低分子量的三芳甾烷 (C₂₀、C₂₁) 也不存在。基峰为 m/z 231 的三芳甾烷在 C-17 位上有一个甲基, 可能为 17 β 型, C-20 位上的异构化作用导致产生 20R 和 20S 构型异构体, 其中 20R 是生物构型, 并具有较长的保留时间(图 1)。

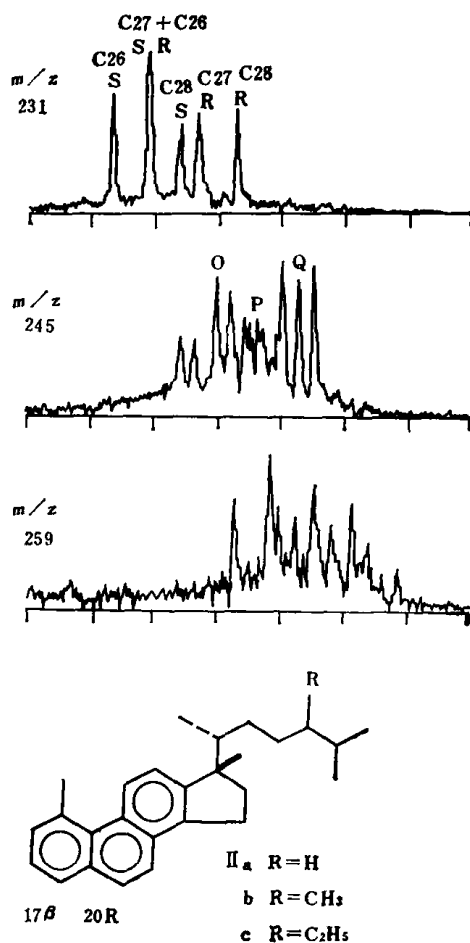


图 1 m/z 231、245、259 三芳甾烷的质量色谱图

本文 1986 年 6 月 16 日收到。

* 中国科学院科学基金资助的课题。

由质谱图得到 m/z 231 质量色谱图上五个峰的分子量(碳数)和前人所得的一致。基峰为 m/z 245 的三芳甾烷通常有十个以上的峰;碳数范围可能是 $C_{27} \sim C_{30}$ (图1)。根据 m/z 231 三芳甾烷的结构, m/z 245 三芳甾烷在 C-17 位上也有一个甲基,另一个甲基在 A、B 或 C 环上,很可能在 C-1 或 C-4 位。图中的 O、P、Q 三个峰与合成的化合物 $\Pi a-c$ 有相同的保留时间^[2]。根据保留时间,基峰为 m/z 259 的芳烃可能是三芳甾烷,在稠环上有三个甲基或一个甲基加一个乙基;也可能 D 环是六圆环,另两个甲基在稠环上(图1)。其碳数范围可能是 $C_{28} \sim C_{30}$ 。在不同的样品中,这三类三芳甾烷 (m/z 231、245、259) 有不同的丰度,其间的相对丰度及其各自内部的指纹分布,都具有重要的石油地球化学意义。

2. 苯并甾烷和 D 环芳构化 8,14-开环甾烷 检测到的苯并甾烷有四个峰,分子量 $432 + 14n (n = 0 \sim 3)$, 碳数 $C_{32} \sim C_{35}$ (图 2、4)。

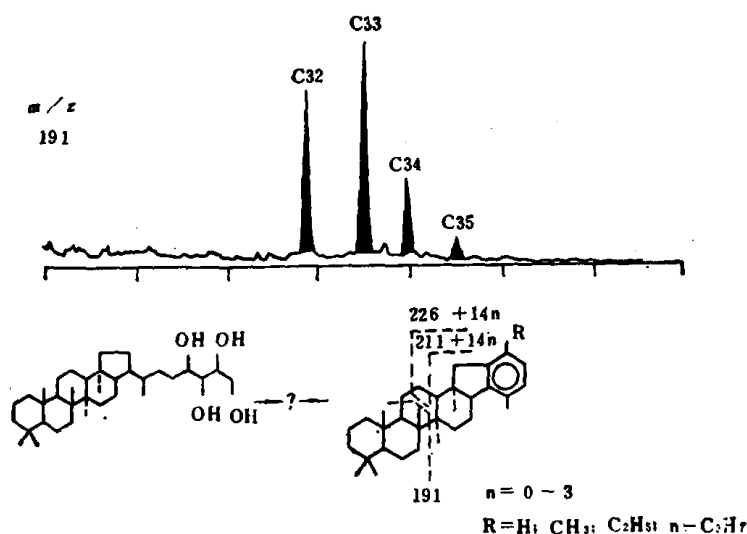


图 2 m/z 191 苯并甾烷的质量色谱图

苯并甾烷的基峰为 m/z 191, 和甾烷一样也是 C 环断裂所得到的分子左半部分的碎片。 m/z 211 + 14n, 226 + 14n, 144 + 14n, 156 + 14n 碎片的存在,说明分子的右半部分与饱和

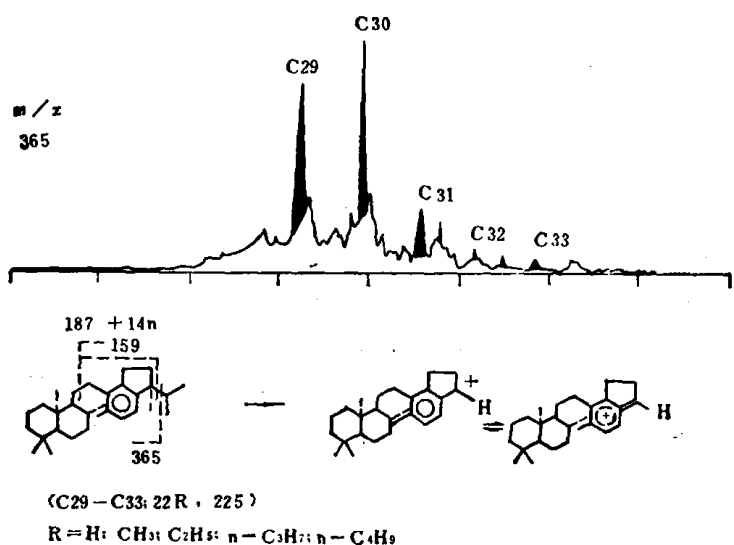


图 3 m/z 365 D 环芳构化 8,14-开环甾烷的质量色谱图

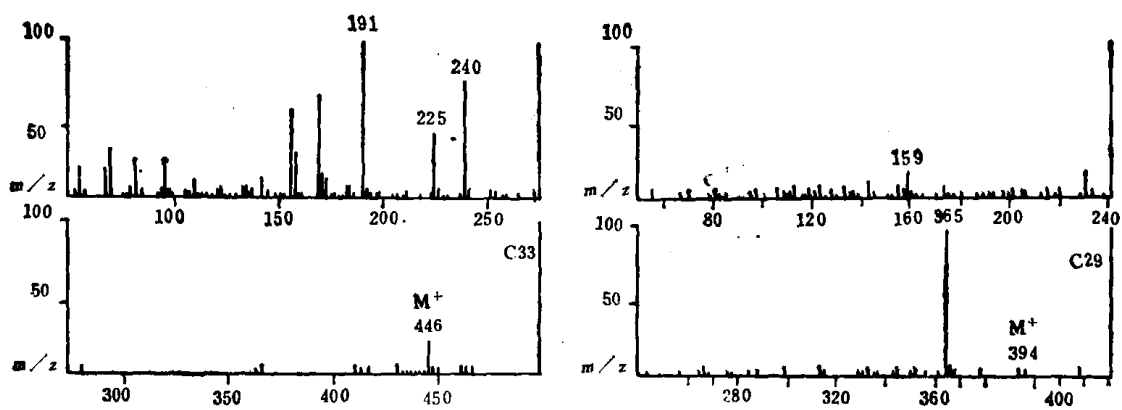
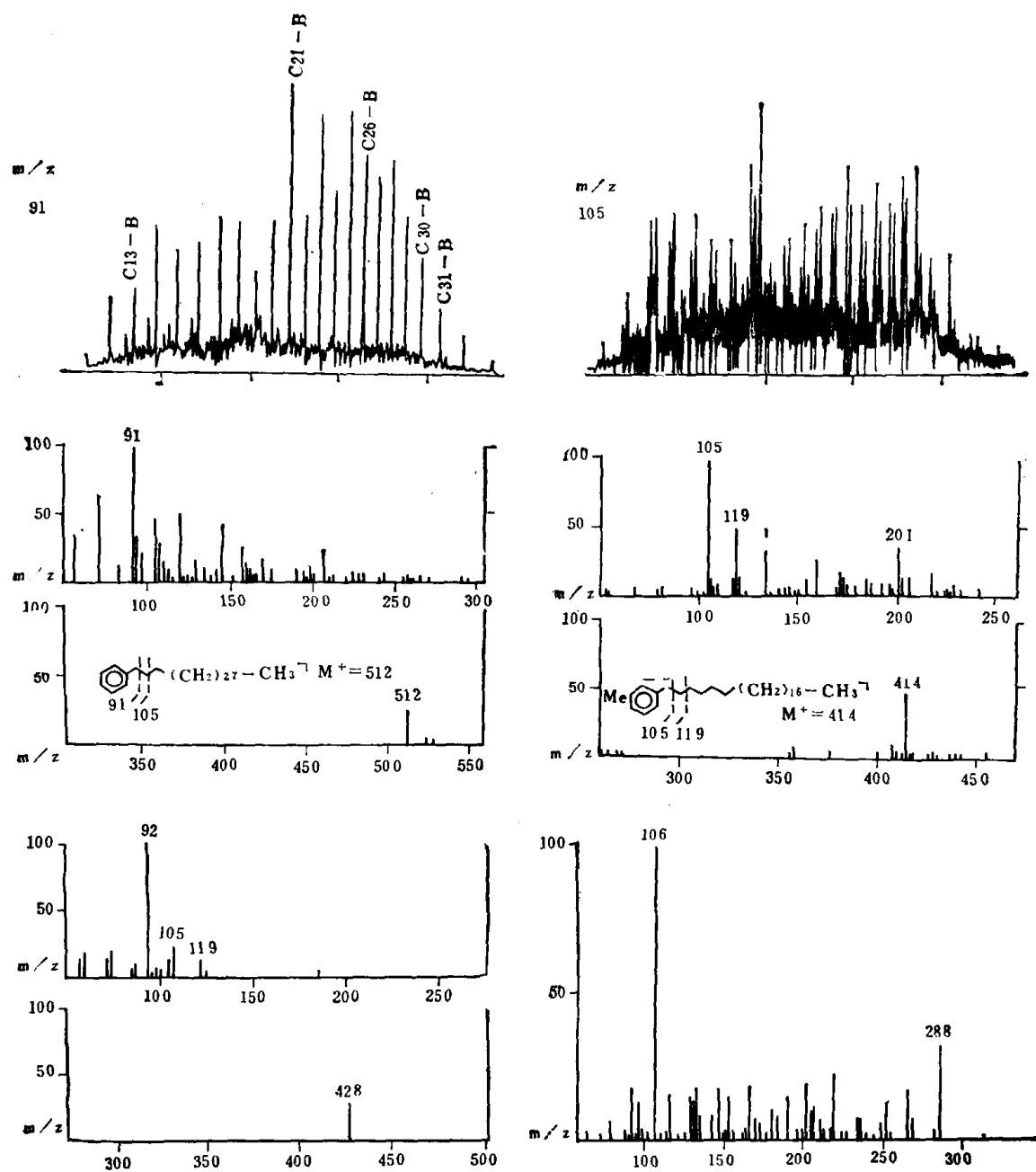


图 4 苯并藿烷和芳构开环藿烷的质谱图



藿烷相比,多了四个不饱和度^[7]。D环芳构化 8,14-开环藿烷的基峰为 365,是藿烷 C-21 位上的烷基侧链断裂所形成的碎片。它有稳定的苕基结构,因此做为基峰。这个系列的特征碎片是 $m/z 187 + 14n (n = 0 \sim 4)$,是碳 11(12) 键断裂的结果,也具有稳定的苕基结构^[7]。三取代茛烷的特征碎片 $m/z 159$ 也在 D 环芳构化 8,14-开环藿烷的质谱中出现,共检测到五个同系物八个峰,分子量 $394 + 14n (n = 0 \sim 4)$, 碳数 $C_{29} \sim C_{33}$, C_{31} 以上有 22R 和 22S 异构体(图 3、4)。这两类单芳构化生物标记化合物被认为是细菌的 C_{35} 藿醇前身物在表面沉积以下形成的,苯并藿烷相对来说,出现于沉积早期,因此;它是低成熟或不成熟的标志^[7,8]。而 D 环芳构化 8,14-开环藿烷则形成较晚,在作用于有机质的热应力增大的情况下形成,因此,可能是成熟的标志^[7]。在本文所研究的样品中,这两类代表不同热历史的生物标记化合物都同时出现,但两者之间的相对丰度却随油、岩成熟度的增强而明显地逐渐变小。

3. 基峰 $m/z 91$ 、92、105、106 芳烃系列 这是在原油和抽提物芳烃馏分中发现的新的同系物系列,碳数范围跨度大。色谱现象与正构烷烃一致,在程序升温中以等距离间隔流出(图 5)。引人注意的是,在所分析的十个样品中,如果某样品的饱和烃馏分的正构烷烃没有选择性损失,那么,该样品的芳烃馏分就一定有这四个同系物系列。一般认为,正构烷烃的选择性损失是微生物作用的结果,因此,可以认为这四个同系物系列抵抗生物降解的能力和正构烷烃相近,可用来判别原油的生物降解程度。每个同系物内部的碳数分布也非常引人注意,例如,随着埋藏深度增加,主峰碳数逐渐由高分子量单主峰,经过双主峰,向低分子量单主峰转移。这种现象可能是油、岩的生物先体类型或成熟程度的反映。这些同系物很可能是长直链烷基取代苯,由正脂肪酸和低分子量的萜类如,二萜或倍半萜烯醇,在沉积初期,在一定的化学环境下形成。如果这些同系物在其它含油、气盆地中都能检测到,那么,它们就是一类在世界范围内普遍分布的生物标记化合物,显然具有重要的石油地球化学意义。

致谢:在色谱分析工作中得到张丽洁、汪本善、陈军红、洪紫青等同志的大力帮助;色谱-质谱分析工作由向同寿、李正悦同志协助完成,谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Seifert, W. K. et al., in *Advance in Organic Geochemistry*, 1981, 710—724.
- [2] Wardroper, A. M. K. et al., *Org. Geochem.*, 6(1984), 605—617.
- [3] Seifert, W. K. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42(1978), 77—95.
- [4] Mackenzie, A. S. et al., in *Advance in Organic Geochemistry*, 1981, 496—503.
- [5] Shi Jiyang et al., *Chem. Geol.*, 35(1980), 1—31.
- [6] 王忠然等, *沉积学报*, 1(1983), 1: 96—104.
- [7] Hussler, G. et al., *Organic Geochem.*, 6(1984), 39—49.
- [8] 盛国英等, *地球化学*, 1985, 1: 75—79.