

发现于美国 South Florida 盆地的新生物标志化合物

于 心 科 范 璞

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

摘 要

笔者在对美国 South Florida 盆地 Sunniland 原油和 Sunniland 灰岩油源岩的有机地球化学研究中发现了 11 个系列的新生物标志化合物——芳基类异戊二烯, 它们具有属同系列的特征离子 $m/z 91 + n14 (n = 0-10)$ 。本文报道其中一个系列——2, 3, 6-三甲基苯基类异戊二烯系列——的分布特征及其有机地球化学意义, 提出了两个新有机质热演化成熟度指标 ($\Sigma HI / \Sigma HII$ 和 $\Sigma HB / \Sigma HA$), 指出该烷基苯系列化合物是指示有机相和沉积有机质热演化成熟度的新生物标志化合物。

关键词: 正戊烷馏份, 芳基类异戊二烯, 绿硫细菌, 有机相, 高盐强还原环境

作为类脂、类胡萝卜素能够以烃的形式保存在沉积物中, 又能保留其原来的主要碳骨架特征, 是可做为生物标志化合物。迄今, 很少有人对此类进行研究。苯基类胡萝卜素及其衍生物芳基类异戊二烯的有机地球化学意义还没有为有机地球化学家们所认识。

类胡萝卜素是因生物光合作用而产生的, 所以人们经常用它的分布来分类现存的植物和微生物。前人已经对某些类胡萝卜素的来源进行过研究, β -胡萝卜素和番茄红素只发现于植物界, 而芳化类胡萝卜素却为某些光合细菌和海生海绵或与它们共生的微生物所独有。

Ostroukhov 等在苏联 Shakarlik-Astan 地区的 Bucharisky 原油中发现了芳化类异戊二烯^[1]。他们认为这种化合物具有 2, 3, 6-三甲基烷基苯的结构, 而且该结构中的长链烷基具有不规则类异戊二烯的特征。还认为这种分子是其前身分子(类胡萝卜素)在成岩过程中经烷基侧链的氢化和六元环的芳构化而形成的。

Summons 和 Powell 在加拿大 Michigan 盆地和 Alberta 盆地的生物礁原油及其油源岩中也发现了芳基类异戊二烯分子^[2-4]。标样合成、NMR 和 MS 研究都证明 Ostroukhov 的结构推测是正确的。根据这种化合物的结构特点和同位素组成分析, Summons 和 Powell 指出这种分子来源于生存于高盐强还原水体中的绿硫细菌。

本文报道芳基类胡萝卜素化合物系列在 South Florida 盆地、Sunniland 原油及其油源

岩中的发现和这类化合物结构的来源进一步证实,而且还着重讨论了这类新生物标志化合物的有机地球化学意义(有机相及成熟度指标)。另外还提及了与有利于绿硫细菌生存的高盐强还原环境有关的其它有机地球化学特征。

一、样品与地质背景

South Florida 盆地是位于 Florida 地台中的构造盆地。在从晚侏罗到早白垩纪的历史时期中,地台中始终有浅水(最多 100m)泻湖存在。泻湖中富含有机质的碳酸盐泥大量沉积,由于沉积和盆地的沉降基本上是同步的,形成了厚达 3100m 的浅水碳酸盐-硫酸盐岩沉积^[5,6]。

前人的研究表明, Sunniland 灰岩是 South Florida 盆地唯一的产油层,厚 85m,深约 3500m,总有机碳含量为 1.8%。该灰岩层的特点之一是它完全为上覆和下伏的致密硬石膏层所封闭。这一事实,加之没有已知的断层和明显的裂隙存在,完全排除了原油运移进和(或)出 Sunniland 灰岩层的可能性。地质事实也证明下层细粒的 Sunniland 灰岩为储存为上层粗粒 Sunniland 灰岩中的原油之源^[5,6]。大部分 Sunniland 油藏是分布在上层粒状 Sunniland 灰岩中的礁斑、生物碎屑丘等,这和 Summons 和 Powell 所研究过的情况基本相同^[3-5]。

二、实 验

将岩样的可抽提有机质(EOM)和油样的去沥青质部分用柱色谱分离成“正戊烷馏份”、芳烃和非烃三部分,然后对正戊烷馏份进行 GC 和 GC-MS 和分析。

其中“正戊烷馏份”系用适量的正戊烷从氧化铝/硅胶色谱柱上洗脱下来的包括脂肪烃脂环烃和部分低极性的单芳烃(如烷基苯)的馏份。所以用正戊烷代替常规所用的正己烷,是因为柱色谱分离实验正值冬季,正戊烷沸点(36.1℃)比正己烷(68.7℃)低,操作历时短,且可减少蒸发溶剂过程中的低分子石油组份挥发。另外正戊烷的价格比正己烷的低得多。

色谱(GC)分析是在 Shimadzu GC-7AG 气相色谱仪上完成的。色谱柱为 30m × 0.25 mm OV-101 玻璃毛细管柱;柱温以 6℃/min 的速度从 70℃ 上升到 300℃。GC-MS 分析是在与 DANI 气相色谱仪联用的具 VG-11-250 数据处理系统的 VG-7070 E 有机质谱分析仪上进行的。色谱柱为 25m × 0.25mm SE-54 熔融石英毛细管柱,炉温以 3℃/min 的速度从 70℃ 上升到 290℃;载气 He 的流速为 20cm/s,质谱分析采用了每 2s 一次的质量范围为 700—50 D 的全扫描方式,电离电压为 70eV。

三、结果与讨论

1. 三甲基苯基类异戊二烯的结构与分布

图 1 是 Sunniland 灰岩油源岩可溶有机质的 m/z 133 质量色谱图和两个相应化合物分子的质谱图及其结构式。组成 m/z 133 质量色谱图的主要组份(高峰)是一个同系列,因为相邻两个组份的质量差为一个“—CH₂—”单位(14D)。从质谱图上可以看出,这些主要组份的基本离子(基峰)均为 m/z 133,而且各组份的 m/z 133 离子的质谱裂解方式也是相同的,即裂解为荷质比相同、丰度也相同的子离子 m/z 91, 105, 119, 也就是说各组份的基本离子 m/z 133 具有相同的化学结构。根据生物分子的元素组成规律和有机化合物的组成规律以及饱和度的计

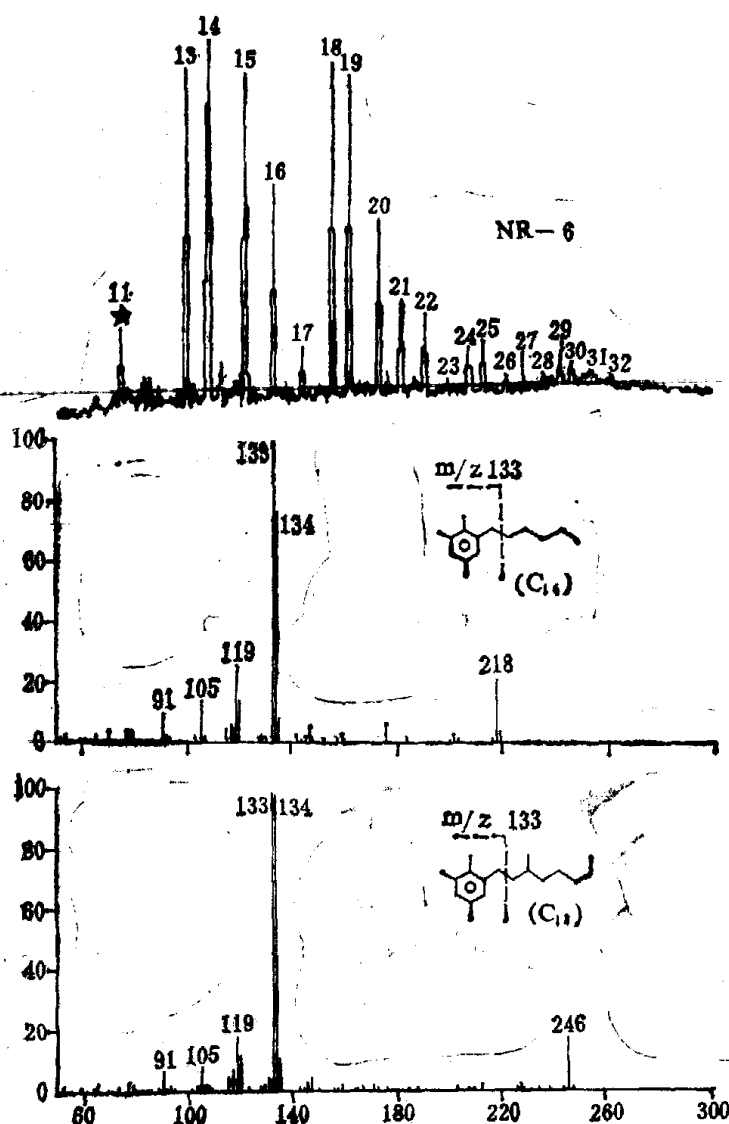


图1 Sunniland 灰岩油源岩 NR-6 的 m/z 133 质量色谱图 (VG7070E, 70eV, SE-54, 25m $\times$ 0.25mm, 70 $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290 $^\circ\text{C}$) 和两个代表化合物的质谱图及其推测结构式 (化合物的碳数是根据质谱分子离子和色谱保留时间确定的, 峰上的数字代表化合物碳数)

算, 可知 m/z 133 离子的可能结构为 $\text{SCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4^+$ 和 $\text{C}_6\text{H}_4\text{-S}^+$ 两种, 从质谱裂

解机理推测其结构为 $\text{SCH}_3\text{-C}_6\text{H}_4^+$. 从图 1 的 m/z 133 质量色谱图上还可以看出, 组份

C_{12} , C_{17} , C_{23} 和 C_{28} 的相对丰度低, 显示了烷基侧链的不规则类异戊二烯的特征^[1].

根据质谱裂解机理, 上述的推论和与标准化合物质谱图比较, 可以确定上述甲基烷基苯为 2, 3, 6-三甲基苯基类异戊二烯, 即为图 1 所示的结构, 这和 Summons 和 Powell 的研究结果是一致的^[2-4].

2, 3, 6-三甲基苯基类异戊二烯在 Sunniland 原油和 Sunniland 灰岩油源岩中的分布有以下共同的特点: (1) 测得碳数分布为 C_{11} — C_{32} (理论上可达 C_{40} , 因为其前身分子为芳化类胡

罗卜素, 见下文); (2) 组份 C_{12} , C_{17} , C_{23} 和 C_{28} 的相对丰度低; (3) 随着类异戊二烯侧链的增长, $m/z 134$ 相对于 $m/z 133$ 的丰度逐渐增大。

在不同样品中, 各组份的相对峰度不同。这是由于反映有机质热演化成熟度增加的“峰前移”现象所致(参见下文)。

当类异戊二烯侧链长到足以有 γ -H 时, McLafferty 重排就可以发生, 产生 $m/z 134$ 离子(图 2), 这可能是随碳数(分子量)增加, 离子 $m/z 134$ 丰度增大的主要原因。

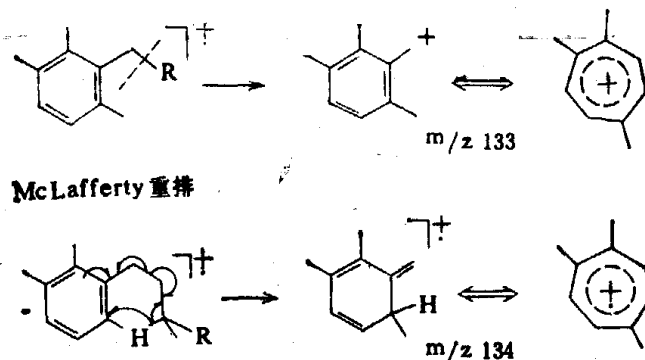


图 2 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的质谱裂解机理

2. 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的有机地球化学意义

Ostroukhov 和 Summons 等^[1-4]基于地质、生物标志化合物和同位素等方面的证据指出: (1) 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的来源, 是生存于高盐古限制海中的绿硫细菌体内的芳化类胡萝卜素; (2) 含有这种生物标志化合物的沉积有机质形成于高盐强还原环境中。业已证明 South Florida 盆地的沉积物是在高盐强还原水体中形成的^[5], 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的存在与分布也相似于苏联的 Bucharisky 原油和加拿大的 Michigan 盆地、Alberta 盆地沉积有机质(生物礁原油及其油源)。这证明他们的结论是正确的。因此, 可以说 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯及与其共存的其它芳基类异戊二烯, 是可以指示有机相的生物标志化合物; 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯在 Sunniland 原油和 Sunniland 灰岩中的同时存在是“Sunniland 原油自生自储”^[6]的有力佐证。

为研究 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的分布与有机质热演化成熟度的关系, 将几个样品的 $m/z 133$ 质量色谱图集中于图 3。它们的成熟度是从上到下油、源岩样分别增大(根据一般指标确定的)。为便于描述, 将 $m/z 133$ 质量色谱图分为 3 个区 (AI, AII, AIII), 将 AII 区分为 GA 和 GB 两组(图 3)。

在成熟度较低的岩样 NR-4 中(图 3, d), 只有 GB 组的组份易检测到, 而且 C_{20} 组份具有最大丰度。这是由于 C_{40} 二芳基类胡萝卜素最容易从类异戊二烯侧链中间热裂, 得到两个 C_{20} 组份。相对来说成熟度较高的岩样 NR-6 中(图 3, e), GA 组和 AI 区的组份丰度有所增加。这是由于含较长类异戊二烯侧链的大分子, 在地质条件下, 通过自由基机制热裂成含较短类异戊二烯侧链的小分子的缘故。Sunniland 原油样品 $m/z 133$ 质量色谱图随成熟度的变化规律是上述推理的有力证据(图 3, a—c)。从油样 N-O-5 到 N-O-7, AI 区组份的相对丰度随成熟度的增高而增高, AIII 区组份却变得越来越少。同样, 相对于 GA 组而言, GB 组组份的丰度也随成熟度的增加而变小。而且, 随成熟度的增加, $m/z 133$ 质量色谱图的轮廓

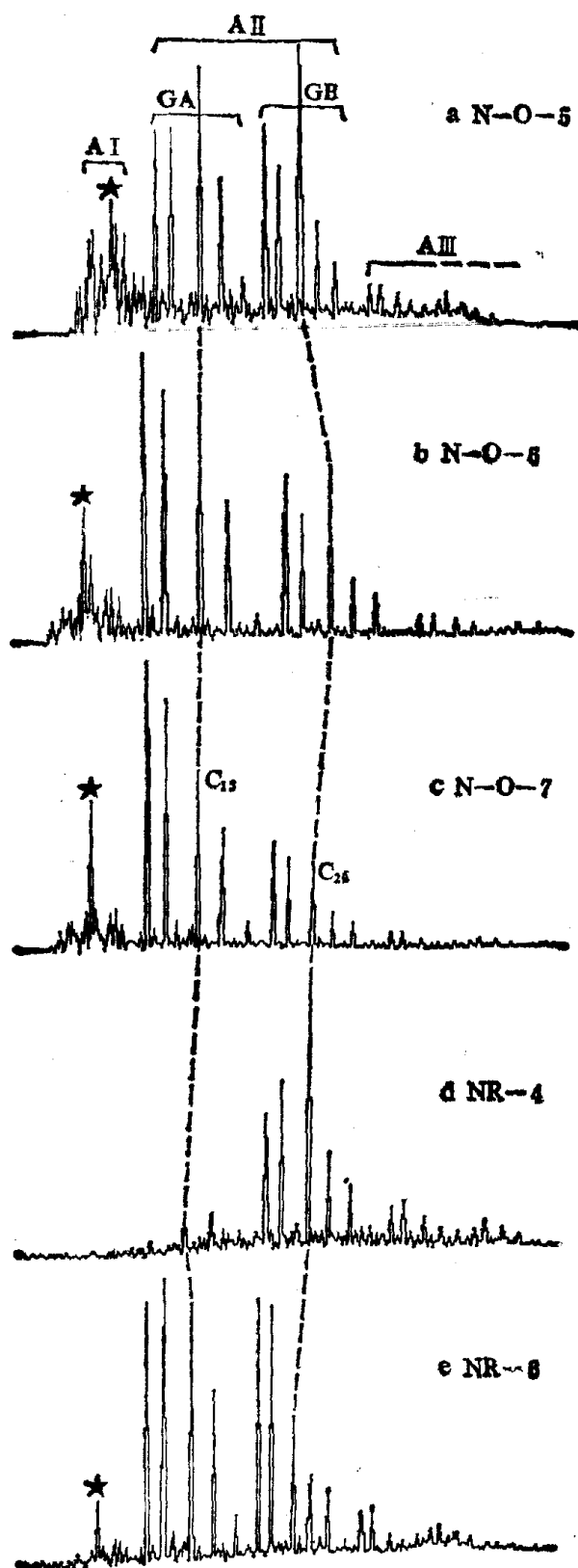


图3 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的分布 (m/z 133 质量色谱图) 与有机质热演化成熟度的关系 (色谱条件及峰的识别同图1)

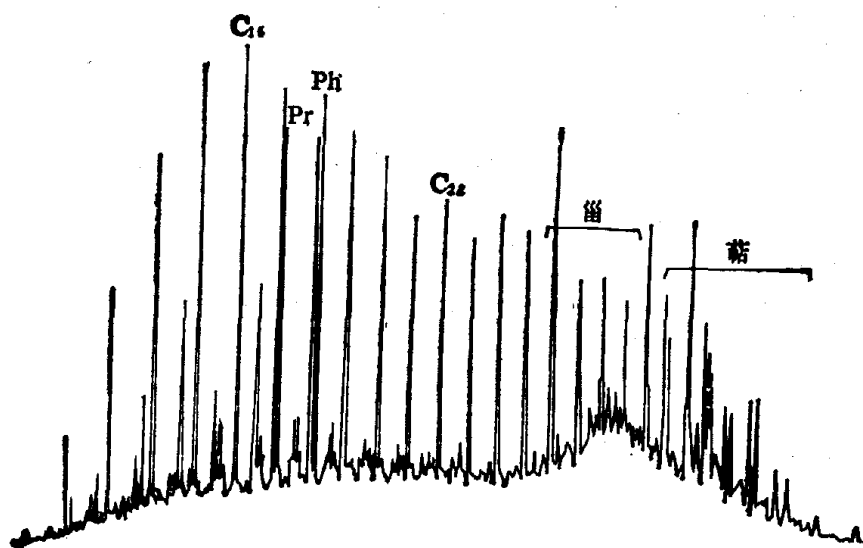
(AI 区只含 C_{11} 1 个组份 (见正文说明), AII 区包含 C_{13} — C_{22} 10 个组份, AIII 区包括所有大于 C_{23} 的组份, GA 和 GB 分别包括 C_{13} — C_{17} 和 C_{18} — C_{22} 5 个组份; a—c 为 Sunniland 原油, d 和 e 为 Sunniland 灰岩)

表 1 新成熟度指标与常规成熟度指标对比

样 品	新 指 标		深 度 (Ft)	17 α (H)-甾烷-22S/22R	
	10 Σ H _I / Σ H _{II}	Σ HB/ Σ HA		C ₂₁	C ₂₂
N-0-5	0.76	0.97	油样	1.16	1.50
N-0-5	0.96	0.60		1.27	1.60
N-0-7	1.24	0.36		1.36	1.68
NR-4	0.00	8.03	岩样 11735-6	1.46	1.44
NR-6	0.03	0.76		1.52	1.58

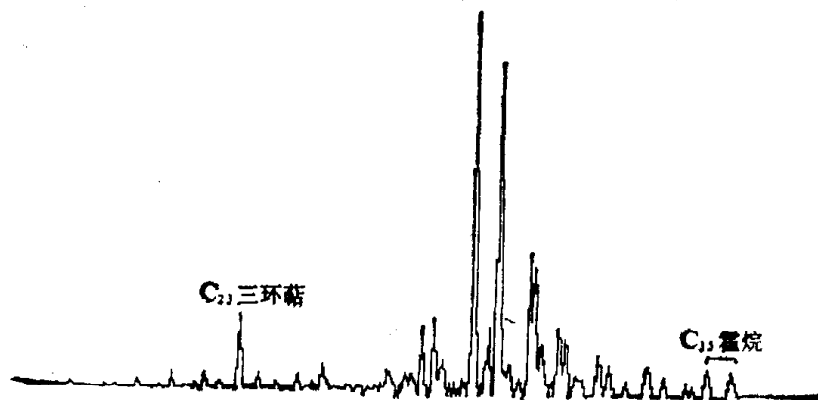
也变得越来越平滑。这很类似于正构烷烃随成熟度增加的“峰前移”。

表 1 定量地描述了 m/z 133 质量色谱图随成熟度的上述变化。岩样的深度和油、岩样的一般生物标志化合物成熟度指标值也在该表中列出, 以便于对比。其中 Σ H_{II} 是包括在 AII



(a) 岩样 NR-5 气相色谱图

(Shimadzu GC-7AG OV-101, 30m $\times$ 0.25mm, 70 $\xrightarrow{6^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290 $^\circ\text{C}$)

(b) 原油 N-O-5 m/z 191 质量色谱图(色质条件同图 1)图 4 Sunniland 沉积有机质的气相色谱和 m/z 191 质量色谱图

区中的 10 个组份 (C_{13} — C_{22}) 的总峰高, ΣHA 和 ΣHB 分别代表 GA 和 GB 组中 5 个组份的峰高和。在 AI 区中, 只有标有星号的 C_{11} 组份是 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的降价产物, 所以 ΣHI 只代表 C_{11} 一个组份的峰高。从表 1 可以清楚地看出, 随着成熟度的增加, $\Sigma HI/\Sigma HII$ 增加, 而 $\Sigma HB/\Sigma HA$ 减小, 并且这种变化趋势与一般生物标志化合物所示的趋势是一致的(表 1)。由于一般沉积有机质分子没有 $m/z133$ 特征质谱碎片, 不易干扰 $m/z133$ 质量色谱图的分布形式, 而且由于 $\Sigma HI/\Sigma HII$ 和 $\Sigma HB/\Sigma HA$ 中所涉猎的组份多, 单一组份的测量误差或由于其洗脱所引起的某一组份的表观丰度增大对该指标的影响不大, 所以这里提出的两个新成熟度指标具有较高的可靠性。

3. 一般生物标志化合物的分布

为了研究 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯与一般生物标志化合物的分布关系, 笔者还分析了 Sunniland 沉积有机质中的其它生物标志化合物。

图 4 是 Sunniland 沉积有机质的气相色谱图和 $m/z191$ 质量色谱图。相对于非碳酸盐岩沉积有机质而言, Sunniland 灰岩 EOM 具有下列特点: (1)含硫量高^[5]; (2)正构烷烃呈偶碳优势(特别是成熟度低的岩样); (3) Pr/Ph 值低; (4)相对于三环萜而言, 五环三萜(藿烷)丰度高; (5)伸延藿烷含量高; (6)相对于五环三萜而言, 甾烷丰度低。所有上述特征其他学者在别的灰中也有发现^[1,3-5]。

四、结 论

1. Sunniland 原油和 Sunniland 灰岩中 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的同时存在是“Sunniland 原油的油源岩是在高盐强还原环境中形成的 Sunniland 灰岩^[1]”的有力佐证;

2. 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的来源是生存于高盐强还原水体中的绿硫细菌体内的芳化类胡萝卜素;

3. 含有 2,3,6-三甲基苯基类异戊二烯的油源岩是在高含碳酸盐-硫酸盐的强还原沉积环境中形成的;

3. $\Sigma HI/\Sigma HII$ 和 $\Sigma HB/\Sigma HA$ 是可靠的新生物标志化合物成熟度指标。

在样品的采集过程中得到美国 Oklahoma 大学 R. P. Philp 教授和程学惠、惠荣耀副研究员的帮助; 在样品的分析、分离过程中得到孟纤祥、崔明中、李玉兰、吕德萱和李景贵等同志的支持; 在论文的编写过程中还得到罗斌杰研究员、林禾杰副研究员的指点。笔者在此向他们表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Ostroukhov, S. B., et al., *Neftekhimiya*, 22(1982), 723—788.
- [2] Powell, T. G. et al., *Bull. Can. Petrol. Geol.*, 32(1984), 289—312.
- [3] Summons, R. E. & Powell, T. G., *Nature*, 319 (1986), 763—765.
- [4] Summons, R. E. & Powell, T. G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (1987), 557—566.
- [5] Palacas, J. G., Anders, D. E. & King, J. D., in *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. AAPG Stud. Geol.*, No. 18 (Ed. Palacas, J. G.), AAPG(USA), 1984, 71—96.
- [6] Halley, R. B., in *Carbonate Petroleum Reservoirs* (Eds. Rochl, P. O. et al.), Springer-Verlag, 1985, 446—454.