

文章编号: 0253-9985(2000)02-0123-04

广西钦州稔子坪矿褐煤地球化学特征 ——芳烃馏分的生物标志物组合*

曾凡刚¹, 王铁冠², 吴朝东³

(1. 中央民族大学生物化学系, 北京 100081; 2. 石油大学地球科学系, 北京 102200; 3. 北京大学地质系, 北京 100871)

摘要: 广西钦州稔子坪矿褐煤的芳烃馏分中, 普遍存在芳香倍半萜类、二倍半萜类、芳香三萜类及苯并藿烷等标志化合物。其饱芳比为 0.29, 芳香萜类占芳烃馏分总量的 80.7%, 以芳香倍半萜类和陆源芳香三萜类为主, 芳香二萜类含量甚微。该褐煤富含五环三萜类及倍半萜, 表明其生源构成以双子叶被子植物及裸子植物为主。成岩早期, 细菌活动相当强烈。高等植物经细菌作用改造后, 陆源三萜类易芳构化形成脱 A-三萜烷和双芳-8, 14-断三萜类, 从而使陆源高等植物的“腐泥化”程度增加, 并可能成为低熟油的良好烃源岩。

关键词: 褐煤; 芳烃馏分; 生物标志物; 微生物改造; 低熟油; 生源构成

第一作者简介: 曾凡刚, 男, 32 岁, 博士后, 有机地球化学

中图分类号: P 618 文献标识码: A

广西钦州稔子坪矿第三系褐煤芳烃生物标志物组合与世界各地报道的褐煤相比较, 具有一定的特殊性: 即微生物强烈改造陆源有机质, 提高了褐煤的“腐泥化”程度及生烃潜力, 使之成为一种重要的特殊烃源岩类型。作为一个系列报道, 该褐煤的地质背景, 煤岩显微组分, 常规地球化学参数和饱和烃生物标志物组合已另文论述^[1]。GC 和 GC-MS

分析条件与文献^[1]中饱和烃分析条件相同, 只是升温速率为 3 °C/min。使用 INCOS 系统定量软件, 在 RIC 上作全馏分化合物相对定量处理, 按峰面积计算生物标志物组合与生源构成比率。

1 生物标志物特征

稔子坪矿褐煤芳烃馏分组成见图 1, 表 1。

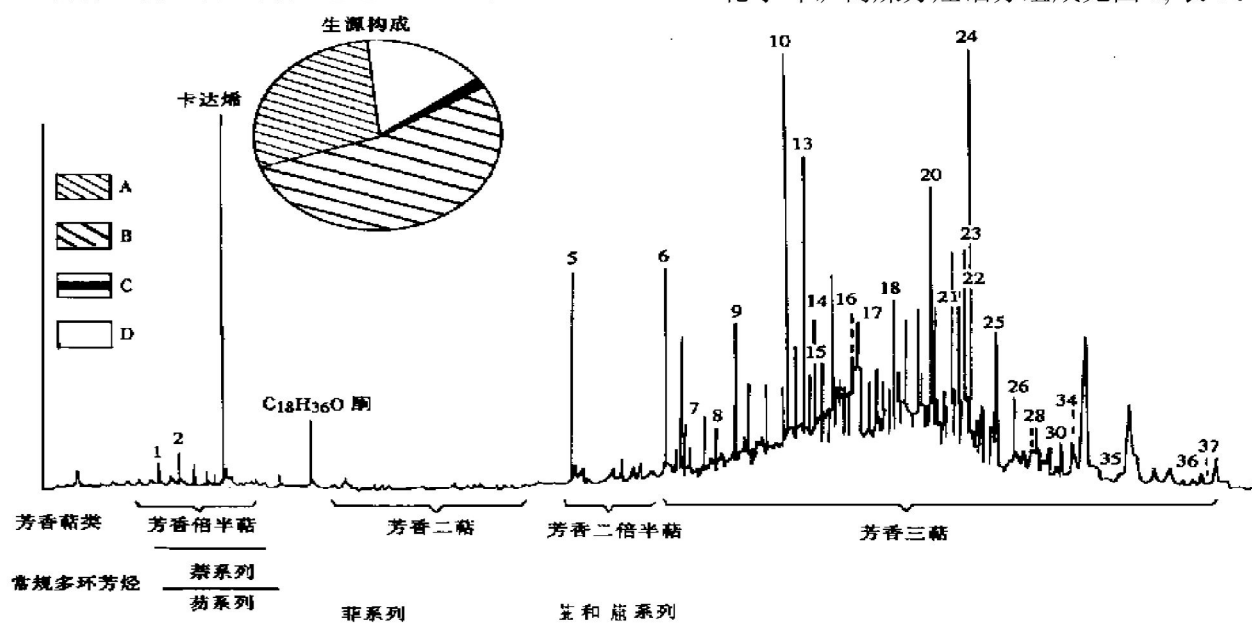


图 1 稔子坪褐煤芳烃馏分气相色谱图(附生源构成百分比)

Fig. 1 Gas chromatogram of aromatic hydrocarbon fractions from brown coal in Nianziping Mine

A—高等植物生源; B—微生物改造高等植物生源; C—微生物生源; D—未知生源(化合物编号同表 1)

1.1 宏观组成

稔子坪褐煤抽提物中, 饱芳比为 0.29, 芳烃馏分占总抽提物的 16.32%, 芳香萜类作为主要成

* 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基金资助项目

收稿日期: 1999-10-25

分,占该馏分的 80.7%,主要包括芳香倍半萜类和陆源芳香三萜类,而芳香二萜类的含量微乎其微。

表 1 稔子坪褐煤芳烃馏分中的生物标志物*
(不包括常规多环芳烃)

Table 1 Biomarkers detected of aromatic hydrocarbon fraction from brown coal in Nianziping Mine
(not including regular PAHs)

峰号	化合物	分子式	分子量	质谱基峰
1	C ₄ -蒽满	C ₁₄ H ₂₀	188	132
2	未知物	C ₁₅ H ₂₄	204	152
3	卡达烯	C ₁₅ H ₁₈	198	183
4	3号峰异构体	C ₁₅ H ₁₈	198	183
5	3,3,7-三甲基-1,2,3,4-四氢蒎(三芳脱 A-奥利烷)	C ₂₁ H ₂₂	274	218
6	C ₂₃ , 双芳-8,14-断-四环萜烷	C ₂₃ H ₃₀	306	187
7	C ₂₃ , 单芳-脱 A-五环三萜烷	C ₂₄ H ₂₂	310	145
8	C ₂₄ , 双芳-脱 A-8,14-断四环萜烷	C ₂₄ H ₃₂	320	187
9	C ₂₅ , 双芳-8,14-断-四环萜烷	C ₂₅ H ₃₄	334	187
10	C ₂₆ , 双芳-8,14-断-四环萜烷	C ₂₆ H ₃₆	348	187
12	C ₂₇ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₇ H ₃₆	360	187
13	C ₂₈ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₈	374	187
14	C ₂₈ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₈	374	187
15	C ₂₈ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₈	374	187
16	C ₂₈ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₈ H ₃₈	374	201
17	C ₂₉ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₉ H ₄₀	388	187
18	C ₂₉ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₉ H ₄₀	388	201
19	未知物	C ₃₀ H ₄₀	400	139
20	C ₂₇ , 三芳-8,14-断-奥利烷	C ₂₇ H ₃₂	356	159
21	C ₂₇ , 三芳-8,14-断-乌散烷	C ₂₇ H ₃₂	356	169
22	C ₂₇ , 双芳-8,14-断-羽扇烷	C ₂₇ H ₃₂	356	169
23	C ₂₉ , 双芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₉ H ₄₀	388	187
24	C ₂₉ , 单芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₂₉ H ₄₆	394	187
25	C ₃₀ , 单芳-8,14-断-五环三萜烷	C ₃₀ H ₄₈	408	201
26	三降奥利-1,3,5(10)-三烯	C ₂₇ H ₄₀	364	145
27	三降乌散-1,3,5(10)-三烯	C ₂₇ H ₄₀	364	145
28	三降奥利-1,3,5(10),13(18)-四烯	C ₂₇ H ₃₈	362	145
29	三降乌散-1,3,5(10),13(18)-四烯	C ₂₇ H ₃₈	362	145
30	二降奥利-1,3,5(10),13(18)-四烯	C ₂₈ H ₄₀	376	145
31	二降乌散-1,3,5(10),13(18)-四烯	C ₂₈ H ₄₀	376	145
32	A,B环-双芳-奥利烷	C ₂₇ H ₃₆	360	195
33	A,B环-双芳-乌散烷	C ₂₇ H ₃₆	360	195
34	A环-单芳-奥利烷或乌散烷	C ₂₈ H ₄₂	378	145
35	C ₃₂ 苯并藿烷	C ₃₂ H ₄₈	432	191
36	C ₃₃ 苯并藿烷	C ₃₃ H ₅₀	446	191
37	C ₃₄ 苯并藿烷	C ₃₄ H ₅₂	460	191

* 化合物鉴定依据文献 2~7; 1~4 为芳香倍半萜类,5 为二倍半萜类,6~34 为芳香二萜类,35~37 为苯并藿烷类。

1.2 标志化合物

1.2.1 芳香倍半萜类

稔子坪褐煤芳烃馏分中芳香倍半萜极为发育,占全馏分的 26.0%。特别是卡达烯的含量异常丰富,高达 12.5%。远远高于其它化合物的含量。

一般认为该化合物可能源于树脂中的香精油成分,属于典型高等植物生源。

1.2.2 芳香二萜类

仅检测到一个具 M⁺ 230 的芳香二萜类化合物,且含量极低。该褐煤中树脂体占全岩的 6.7%^[1],无论是饱和烃还是芳烃馏分中,二萜类含量都很低,这或许与树脂植物和树脂体的类型不无关系。

1.2.3 芳香二倍半萜类

仅检测出 3,3,7-三甲基-1,2,3,4-四氢蒎(三芳脱 A-奥利烷),但含量比较高,占整个芳烃馏分的 4.02%。它是早期成岩作用期间,C-3 位含氧基团的五环三萜类(如 α 或 β-香树素)经细菌光-生物化学作用,A 环脱落而形成的^[2]。因此应属于高等植物生源母质经细菌改造的产物。

1.2.4 芳香三萜类

芳香三萜类是稔子坪褐煤芳烃馏分中最重要的类别,占该馏分的 50.0%,具有 29 个单体化合物。该类别中只有极少部分具藿烷骨架(仅占该馏分的 1.0%),大部分为具 m/z 187(图 2),m/z 201 基峰的双芳-脱 A-8,14-断-四环萜烷和双芳-8,14-断-五环三萜烷。此外,还检测到具 m/z 145 基峰的单芳-脱 A-五环三萜烷,具 m/z 195 基峰的 A 和 B 环-双芳奥利烷或乌散烷以及基峰为 m/z 169 的三芳-8,14-断-奥利烷、乌散烷、羽扇烷。这些化合物都是典型陆源成因的生物标志物^[7]。

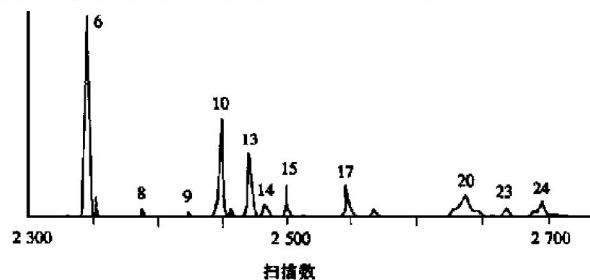


图 2 m/z187 双芳-8,14-断-三萜类质量色谱图(峰号同表 1)

Fig. 2 Mass chromatogram of m/z 187 diaromatic 8,14-secotriterpane

双芳-脱 A-8,14-断-四环萜烷和双芳-8,14-断-五环三萜烷是该褐煤中芳香三萜类的主要成分。这些化合物是由高等植物(双子叶被子植物)生源的具奥利烷、乌散烷、羽扇烷型骨架的五环三萜类经细菌强烈改造使 A 环、B 环芳构化形成的。C 环 C₈ 位至 C₁₄ 位碳链断裂形成双芳-8,14-断-三萜类,即属于细菌改造的产物^[8]。如此高的三萜类细菌改造产物与文献[1]中饱和烃高含量的三萜类细

菌产物相呼应。说明稔子坪褐煤抽提物中细菌作用尤为强烈。良好的成烃潜力^[1]与细菌活动不无关系,使之成为一种特殊的烃源岩类型。

1.2.5 常规多环芳烃类

常规多环芳烃仅占芳烃馏分的 13.3%,主要由萘系列和菲系列组成。此外,还检测到荧蒽、芘和苊等多环芳烃化合物。荧蒽和芘可能是某些三萜类降解和芳构化作用的产物。一般认为苊来源于陆源有机质,是未成熟的标志物。

1.3 其他化合物

该褐煤芳烃中检测出 β 和 α 脱羟基维生素 E。脱羟基维生素 E 是一类可靠的低成熟标志物,在低熟烃源岩中普遍存在,但其相对含量变化甚大。脱羟基维生素 E 的分布特征与沉积环境存在一定关系,强还原环境(如膏盐环境)富含 C₂₈ γ -脱羟基维生素 E,而偏氧化环境中 C₂₉ α -脱羟基维生素 E 丰度较高^[9]。稔子坪褐煤中富含 α 而缺乏 γ -脱羟基维生素 E,一方面说明其低成熟性,另一方面也证实了成煤环境的偏氧化性。

尽管在该褐煤饱和烃馏分中检测到 1.4% 的重排甾烯,但芳烃馏分中却未检测到任何芳构化的甾类。

2 讨论

2.1 生源构成

稔子坪褐煤芳烃的主要生源母质是陆生高等植物,占总生源构成的 84.4% (表 2)。然而,其倍半萜类和三萜类含量高,而二萜类含量甚微。这与抚顺树脂煤富含二萜类有很大差异^[9]。显微荧光光谱对比分析发现:抚顺煤树脂体 $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$,而稔子坪褐煤树脂体 $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$ 。来自不同植物群落的化石树脂,其光学性质具有一定的差异,在煤化或成岩作用过程中,不同类型树脂体衍生的“未成熟”烃类的成分就必然有差异。

Anderson 等^[10]将树脂体划分为 I, II, III, IV 类。其中 II 类与 IV 类树脂体缺乏二萜类而富含倍半萜类和三萜类。Aarssen 等^[8]报道文莱一种第三纪化石树脂富含倍半萜类和三萜类,而缺乏二萜类化合物。热解分析发现,这些倍半萜和三萜类化合物是树脂体中聚合物在地质营力作用过程中,经断裂、环化和芳构化而形成的。王铁冠^[11]指出:具卡达烯基本骨架的倍半萜类可能来源于裸子植物松柏类;奥利烷、羽扇烷和乌散烷等生源物来源于双

子叶被子植物。稔子坪褐煤以富含丰富的五环三萜类和倍半萜类为其特点,其高等植物群落主要应为双子叶被子植物,同时裸子植物也十分发育。

表 2 稔子坪矿第三系褐煤芳烃馏分中的生物标志物构成
Table. 2 Compositions of biomarkers in aromatic hydrocarbon fractions of Tertiary brown coal from Nianziping Mine

生物标志物类型	高等植物生源		微生物生源	未知生源
	未经改造	微生物改造		
倍半萜类	25.5	-	-	0.5
二萜类	0.6	-	-	-
二倍半萜类	-	4.0	-	-
三萜类	非藿烷型	1.2	47.8	-
	藿烷型	-	-	1.0
常规多环芳烃类	5.3	-	-	8.0
烷基甲苯、二甲苯类	-	-	-	0.3
脱羟基维生素 E 类	-	-	-	0.2
未知物	-	-	-	5.6

2.2 微生物作用

稔子坪褐煤的高等植物生源中,经细菌改造的成分高达 51.8% (表 2),说明微生物改造对烃类生成有重要意义。在适宜细菌繁衍的水介质环境条件下,大量陆源有机质为细菌繁衍提供充足的碳源和能源,而细菌作用结果又对陆源有机质进行降解改造,细菌类脂物代谢产物的加入,反过来改变陆源有机质的结构,增大其 H/C 原子比,提高富氢程度与“腐泥化”程度,并使有机质热降解或热解聚、脱官能团、加氢等化学反应所需活化能降低,从而利于早期生烃,形成低熟油气。甚至使陆源腐殖型或偏腐殖型有机质经改造而产生具“腐泥型”组成特征的新生烃类。

因为沉积有机质中的氢量是守恒的,细菌夺取陆源有机质中氢形成代谢产物后,势必导致陆源有机质的奥利烷-乌散烷-羽扇烷型陆源三萜类的脱氢形成芳构化的脱 A-三萜类与双芳-8, 14-断-三萜类。因此细菌改造作用的结果不仅是使饱和烃中增加细菌代谢产物量,而且在烃类芳构化进程中起着重要作用,增加芳烃中细菌改造的特征标志物。

2.3 生物标志物组合的意义

稔子坪褐煤饱和烃和芳烃馏分的生物标志物组合存在着重要的差异(表 3)。无论如何,生物标志物组合中,特定成分的相对丰度和相互比率,对于指示烃类的生源构成和生物成因是有益的,两个馏分中的环状萜类分别为环烷烃和多环芳烃,但是高等植物生源的大部分赋存于芳烃馏分中(表 3)。

表 3 稔子坪褐煤中生物标志物组合的差异

Table. 3 differences of biomarker assemblages from brown coal, Nianziping Mine

生源	高等植物生源(A) / %		微生物生源(B) / %	(B+ A ₂) / A
	未经改造(A ₁)	微生物改造(A ₂)		
总烃	38.03	40.97	8.78	0.63
饱和烃	57.00	4.40	35.10	0.64
芳烃	32.57	51.84	1.01	0.63

饱和烃馏分中, 高等植物生源占 61.40%, 芳烃馏分中高等植物生源占 84.14%。考虑到该褐煤抽提物中饱芳比为 0.29, 芳烃馏分中高等植物生源化合物丰度将比饱和烃馏分高 5.0 倍。这意味着, 稔子坪褐煤的大部分高等植物生源产物被保存于芳烃馏分中。如果作为一种未成熟油源岩, 这种褐煤可能产生芳香基原油, 而不是石蜡基原油。

饶有趣味的是, 微生物与经微生物改造的高等植物生源之和与总高等植物生源比值, 无论在饱和烃、芳烃, 还是在总烃中其比值皆为 0.63 ± (表 3)。即微生物(细菌)作用不仅显著, 且对饱和烃、芳烃和总烃的贡献比率是相同的, 只是直接贡献与间接贡献罢了。

3 结论

(1) 稔子坪第三系褐煤芳烃馏分主要由芳香倍半萜和芳香三萜类组成, 而芳香二萜类含量甚微, 其主要原因与高等植物群落类型有关。

(2) 芳香倍半萜在芳烃馏分中高达 26.0%, 表明树脂中精油的贡献大。

(3) 稔子坪褐煤抽提物中, 饱芳比为 0.29, 芳烃馏分富集, 具有生成芳香基未熟油的潜力。

参 考 文 献

- 1 曾凡刚, 王铁冠, 盛国英, 等. 广西钦州稔子坪矿褐煤有机地球化学特征, I. 饱和烃馏分的生物标志化合物组合[J]. 地球化学, 1994, 23(3): 300~307
- 2 Spyckerelle C, Greiner A C, Albrecht P, et al. Hydrocarbures aromatiques derive de triterpenes, dans un Schiste bitumineuse [J]. Chem Research, 1977, (5): 330~331
- 3 王培荣. 生物标志物质量色谱图集[M]. 北京: 石油工业出版社, 1993. 57~58
- 4 Chaffee A L, Hoover D S, Johns R B, et al. Biomarkers in the sedimentary record[M]. Wellington: Elsevier, 1986. 311~345
- 5 Li M, Johns R B. Kerogen extract interrelationships of terpenoid biomarkers from a Jilin brown Coal [J]. Org Geochem, 1990, 15(1): 109~121
- 6 Hussler G, Connan J, Albrecht P, et al. Novel families of tetra and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils [J]. Org Geochem 1984, 6(3): 39~49
- 7 Hazai I. Study of aromatic biomarkers in brown coal extract[J]. Fuel, 1989, 68(2): 49~54
- 8 Aarssen B G K, Kruk C, Hessel J K C, et al. The origin of fossil fuel [J]. Geochim et Cosmochim Acta, 1990, 54: 3 021~3 031
- 9 黄第藩, 华阿新, 王铁冠, 等. 煤成油地球化学新进展[M]. 北京: 石油工业出版社, 1992. 26~37
- 10 Anderson K B, Winans R E, Botto R E. The nature and fate of natural resins in the geosphere identification, classification and nomenclature of resinites[J]. Org Geochem, 1992, 18(6): 829~841
- 11 王铁冠, Simoneit B R T. 广西百色盆地州景矿第三系褐煤有机地球化学与煤岩学研究, III 多环芳烃的组成特征[J]. 沉积学报, 1991, 9(增刊): 9~20

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BROWN COAL FROM NIANZIPING MINE, QINZHOU, GUANGXI ——BIOMARKER ASSEMBLAGES OF AROMATIC FRACTION

Zeng Fangang¹ Wang Tieguan² Wu Chaodong¹

(1. Biochemical Department, University of Central Nationalities, Beijing; 2. Earth Science Department, Petroleum University, Beijing; 3. Geology Department of Beijing University)

Abstract: The polycyclic aromatic fraction of the Tertiary brown coal from Guangxi Nianziping Mine are composed mainly of aromatic hydrocarbons(aromatizing-der a triterpane and diaromatic-8, 14-seco-triterpane) produced from higher plants and bacterial remaking higher plants. The hydrocarbon contribution produced from microbe and microbial remaking higher plants are outstanding, though higher plants are the main hydrocarbon source. This kind of intensively microbial propagated brown coal is a kind of good source that can produce immature oil and gas, thus, attention should be paid to the above mentioned oil and gas exploration of the coal measures.

Key words: brown coal; aromatic hydrocarbon fraction; biomarker; microbe degradation; lower matured oil; source composition