

广西三种褐煤的生物标志物组合特征*

曾凡刚

(地矿部石油地质综合大队, 湖北江陵 434100)

王铁冠

(江汉石油学院, 湖北江陵 434102)

盛国英 彭平安

(中国科学院地球化学研究所广州分部 510640)

本文对广西百色、南宁、合浦第三系褐煤中的饱和烃馏分作了研究。生物标志物参数和镜质体反射率(R_o)表明, 这些褐煤中的烃类是不成熟的。但是, 在未成熟阶段, 高等植物的树脂和蜡质, 特别是细菌可形成大量未成熟烃类。

关键词 广西 褐煤 生物标志物 未成熟烃

第一作者简介 曾凡刚 男 28岁 硕士 石油地球化学

褐煤作为一种未成熟烃源岩的类型, 其抽提物成分与一般烃源岩存在明显差异性和复杂性。近年来, 褐煤中饱和烃的研究取得了很大进展。在评价褐煤中有机质的生源输入、成熟度等方面显示了它的巨大潜力, 对煤成烃的判识也具有特别重要的意义。

一、样品及其基本参数

对广西百色、南宁、合浦三个盆地第三系煤系样品进行了系统的沥青化学分析(表1)。褐煤二氯甲烷抽提物总量0.13%—8.58%, 一般均明显高于煤系中的油页岩。这些腐殖型褐煤抽提物总量的变化范围较大, 可能与腐殖煤煤岩组分的复杂性有关。且这些褐煤均呈现出高芳烃(15.54%—29.10%), 高非烃(46.68%—66.77%), 低饱和烃(6.25%—17.72%)和低沥青质含量(8.16%—20.23%)的特点。低饱芳比(<1)固然是煤系可溶组分和煤成烃的普遍特征, 而高非烃与低沥青质含量则可能是未成熟煤系烃组成的共同特点。反映成烃原始母质的有机分子尚未达到高度聚合的程度。这些未聚合的原始母质经脱官能团作用, 还原成烃类所必需的活化能, 比干酪根热降解成烃的活化能要低得多。因此, 煤系地层在未熟阶段可能产生未成熟煤成烃。这种煤成烃常显示出芳烃含量高于饱和烃, 非烃含量高于沥青质的特点。

将所有样品进行色谱分析后, 挑选其中具有典型代表意义的百色盆地坤-5井那读组褐煤($R_o=0.55\%$), 南宁盆地二塘煤矿第三系褐煤($R_o=0.40\%$), 合浦盆地路-1井洒西坑组褐煤($R_o=0.43\%$)进行色谱-质谱分析。

收稿日期: 93-04-13 改回日期: 94-02-18

* 中国科学院地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室课题。

表1 广西百色、南宁、合浦、稔子坪可能烃源岩沥青化学分析数据

盆 地	样 品	抽提物 总量 (%)	抽提物族组成				饱/芳	总烃含量	
			饱和烃 (%)	芳 烃 (%)	非 烃 (%)	沥青质 (%)		占抽提物 (%)	占全岩 (10 ⁻⁶)
百 色	褐 煤*	0.89	13.48	18.87	54.61	13.04	0.71	32.35	3416
	油页岩	0.036	38.58	18.51	33.91	8.99	2.08	57.09	206.3
南 宁	全层褐煤*	0.66	10.46	17.58	59.88	12.08	0.59	28.04	1608
	半亮褐煤	0.69	6.59	24.09	49.09	20.23	0.27	30.68	2119
	暗褐煤	0.72	9.64	22.94	48.70	18.71	0.42	32.58	2753
	油页岩	0.15	29.90	20.77	35.31	16.43	1.44	50.67	483.7
合 浦	褐 煤*	0.13	17.72	23.19	46.68	12.39	0.76	40.91	2048
	油页岩	0.17	49.96	9.90	30.76	7.88	5.04	59.86	869.5
	全层褐煤	3.87	6.25	29.10	50.67	12.81	0.22	35.35	6924
	半亮褐煤	3.69	9.52	15.54	66.77	8.16	0.61	25.06	6871
	稔子坪褐煤	8.58	6.30	21.32	52.80	19.57	0.29	27.62	23736

* 为 GC、GC-MS 测定样品

二、实验方法

将褐煤样粉碎至 100 目, 缩分后用 CH_2Cl_2 在索氏抽提器中抽提 72 h。提抽物脱沥青质后, 采用柱色谱法定量分离成饱和烃、芳烃和非烃馏分。

饱和烃馏分 GC 分析采用惠普 LEVEL FOUR 5880 A 型高分辨率气相色谱仪, 配置 SE-54 弹性熔硅毛细柱 (0.25 mm×30 m); 升温程序: 70—300°C, 速率 4°C/min, 最后恒温 20 min。GC-MS 分析采用菲尼根 4515 型色质联用仪, 电离电压 70 eV, 升温程序 70—290°C, 速率 4°C/min。

三、实验结果

广西百色、南宁、合浦褐煤抽提物总量分别只占样品重量的 0.89%、0.66%、0.13%; 但样品中总烃含量分别达到 3416×10^{-6} 、 1608×10^{-6} 、 2048×10^{-6} 。因此广西三个盆地褐煤不仅具有较好的生烃能力, 而且在早期成岩阶段的烃转化率也较高。

从图 1、表 2、表 3 可以看出, 百色、南宁、合浦褐煤均以正烷烃为主要特征, 碳数范围分布在 C_{11} — C_{35} 之间, 都存在倍半萜、二倍半萜、陆源三萜类; 而二萜类含量均很低。这与王铁冠^[1]对百色州景矿第三系百岗组褐煤饱和烃鉴定结果有一定差异。可能反映了同一地区不同时代古植物群落的差异性。正烷烃奇偶优势均很突出 (普遍大于 3), 体现了这些褐煤的不成熟性。 $n\text{C}_{21}^-/n\text{C}_{22}^+$ 特别小, 且主峰均体现在 $n\text{C}_{27}$ 、 $n\text{C}_{29}$ 、 $n\text{C}_{31}$ 上, 表明高等植物蜡输入的重要性。此外; 还含有微量的烷基苯、烷基甲苯、烷基二甲苯。甾类在这些褐煤中均甚微。

根据各类化合物中含量最高类化合物在总离子流图中的强度, 计算出各类化合物均一化相对含量示意图 (图 2)。

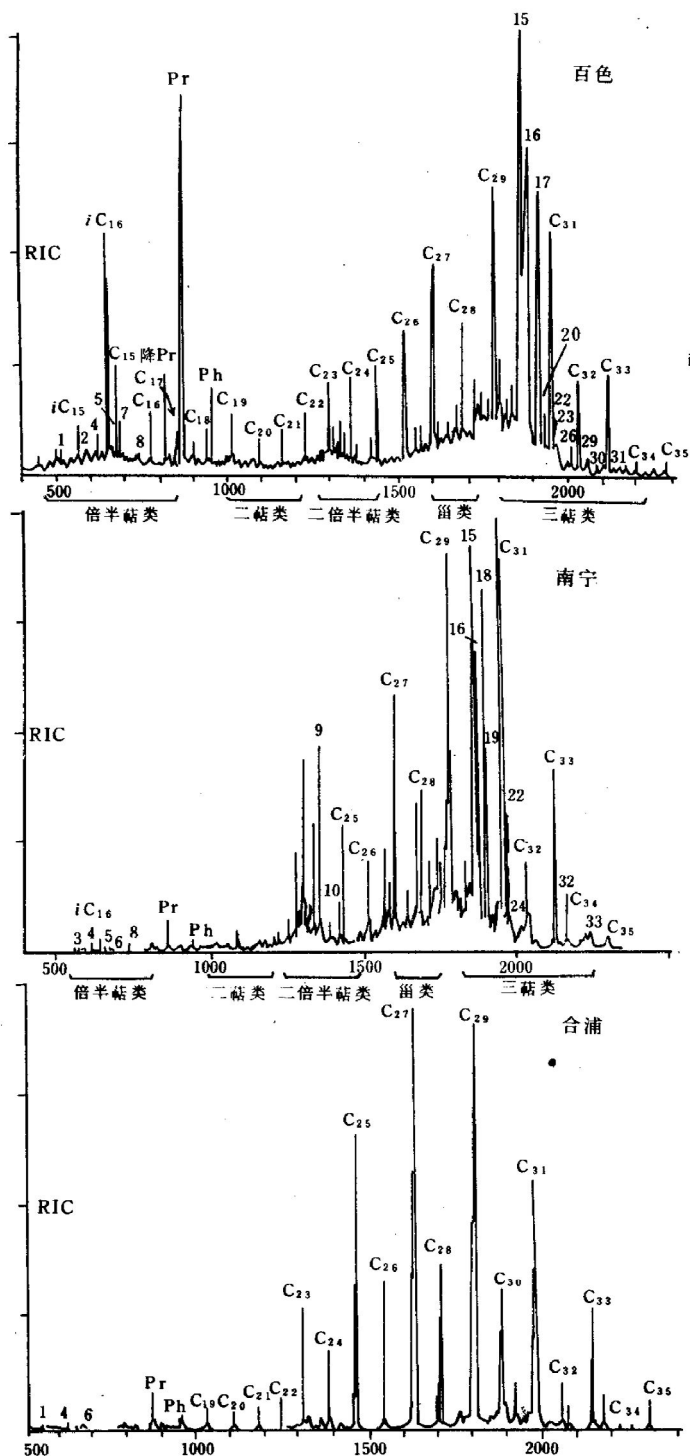


图1 百色、南宁、合浦褐煤饱和烃馏分 RIC 图

数部分不明显。主峰为 nC_{27} 、 nC_{29} 或 nC_{31} ，都有很高的奇偶优势。其正构烷烃含量分别达到 33.8%、32.8%、80.3%。百色褐煤饱和烃中类异戊二烯烷烃贡献特别大，其含量达 13.9%。检测出 iC_{14} — iC_{20} （缺失 iC_{17} ）规则类异戊二烯烷烃，且 iC_{16} 、 P_r 的丰度较高。这些类异戊二烯烷烃可能起源于光合植物叶绿素的植基侧链或来源于某种古细菌，特别是甲烷生成菌。

南宁、合浦褐煤饱和烃中类异戊二烯烷烃含量特别低，分别为 1.7%、1.2%。三种褐煤中都不含 C_{20}^{+} 长链类异戊二烯烷烃。

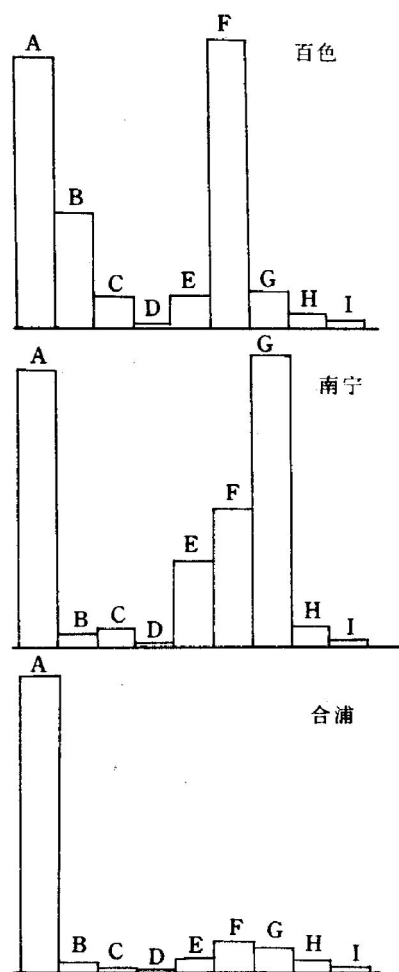


图2 百色、南宁、合浦褐煤饱和烃组成相对丰度

A—正构烷烃，B—类异戊二烯烷烃，C—倍半萜类，D—二萜类，E—二倍半萜类，F—陆源三萜类，G—甾烷（烯）类，H—重排甾烷，I—烷基甲苯，二甲苯

广西百色、南宁、合浦第三系褐煤的生物标志物组合由下列各类化合物组成：

1. 无环链烷烃

三种褐煤的正烷烃均呈单峰型，低碳

表2 广西百色、南宁、合浦第三系褐煤饱和烃
馏分中生物标志物的类型、丰度和生源输入

		百 色				南 宁				合 浦			
生物标志物类型		丰 度 (%)	生源输入 (%)			丰 度 (%)	生源输入 (%)			丰 度 (%)	生源输入 (%)		
			高等 植物	微生物	未知 生源		高等 植物	微生物	未知 生源		高等 植物	微生物	未知 生源
无环 链烷烃	正构烷烃	33.9	31.4	2.5	—	32.8	31.7	1.1	—	80.2	79.2	1.0	—
	类异戊二烯烃	13.9	—	—	13.9	1.7	—	—	1.7	1.2	—	—	1.2
环 状 萜 类	倍半萜类	3.7	3.2	—	0.5	1.9	1.9	—	—	0.4	0.4	—	—
	二萜类	0.3	0.3	—	—	0.8	0.8	—	—	0.1	0.1	—	—
	二倍半萜类	4.4	4.4	—	—	9.8	9.8	—	—	1.7	1.7	—	—
	三萜类	35.8	35.8	—	—	15.7	15.7	—	—	3.2	3.2	—	—
	甾烷(烯)类	4.5	—	4.5	—	33.7	—	33.7	—	10.2	—	10.2	—
甾 类		1.6	1.6	—	—	1.5	1.5	—	—	1.5	1.5	—	—
烷基苯		—	—	—	—	—	—	—	—	0.6	—	—	0.6
烷基甲苯		0.6	—	—	0.6	0.6	—	—	0.6	0.1	—	—	0.1
烷基二甲苯		0.3	—	—	0.3	0.4	—	—	0.4	0.2	—	—	0.2
未知物		1.0	—	—	1.0	1.0	—	—	1.0	0.6	—	—	0.6
总 计		100	76.7	7.0	16.3	100	61.4	34.8	3.8	100	86.1	11.2	2.7

表3 广西三种褐煤饱和烃馏分中主要生物标志物一览表

峰 号	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰	百 色	南 宁	合 浦	鉴定依据
1	紫罗烯	C ₁₃ H ₁₈	174	159	+			文献[2]
2	C ₄ -蒽满	C ₁₄ H ₂₀	188	173	+			质谱解释
*	倍半萜二烯	C ₁₅ H ₂₄	204	159			+	质谱解释
*	倍半萜烯	C ₁₅ H ₂₆	206	191		+		文献[3]
*	C ₅ -蒽满	C ₁₄ H ₂₀	188	173	+		+	质谱解释
3	4,4,8,9,9-五甲基蒽满(重排补身烷)	C ₁₅ H ₂₈	208	193		+		文献[4]
4	α-雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204	119	+	+	+	文献[5]
5	蛇床烷	C ₁₅ H ₂₈	208	109	+	+		文献[5]
6	花侧柏烯	C ₁₅ H ₂₂	202	132	+	+	+	文献[6]
7	去氢白菖烯的异构体	C ₁₅ H ₂₂	202	159	+	+	+	质谱解释
8	5,6,7,8-四氢卡达烯	C ₁₅ H ₂₂	202	187	+	+	+	文献[7]
*	19-降松香-8,11,13,-三烯	C ₁₉ H ₂₈	256	159	+	+	+	文献[8]
*	朽松木烷	C ₁₉ H ₃₄	262	109	+			文献[9]
*	脱氢松香亭	C ₁₉ H ₂₈	256	241	+	+		文献[8]
*	脱氢松香烷	C ₂₀ H ₃₀	270	255	+	+		文献[8]

续表 3

峰号	化合物名称		分子式	分子量	质谱基峰	百色	南宁	合浦	鉴定依据
	二倍半萜类	C ₂₃ —C ₂₄ 二倍半萜类系列	C ₂₃ H ₃₄	310	213		+		—
			C ₂₄ H ₃₆	324			+		—
			C ₂₃ H ₃₆	312	149,177	+	+	+	—
			C ₂₃ H ₃₈	314	189,190	+	+	+	—
			C ₂₄ H ₃₈	326	203,213	+	+	+	—
			C ₂₄ H ₄₀	328	219,227 231,313	+	+	+	—
9		脱-A-羽扇烷	C ₂₄ H ₄₂	330	123		+	+	文献[10]
10		脱-A-羽扇烷的异构体	C ₂₄ H ₄₂	330	109		+		质谱解释
** ** ** **	甾类	24-甲基重排胆甾-13(17)-烯	C ₂₈ H ₄₈	384	257	+	+	+	质谱解释
		24-乙基重排胆甾烯	C ₂₉ H ₅₀	398	257	+	+	+	质谱解释
		24-甲基重排胆甾烯	C ₂₈ H ₄₈	384	257	+	+	+	质谱解释
		24-乙基重排胆甾-13(17)-烯	C ₂₉ H ₅₀	398	257	+	+	+	文献[11]

* 指微量化合物

2. 倍半萜类

广西三盆地褐煤中都检测出 α -雪松烯和花侧柏烯。这两种化合物是高等植物裸子植物门松柏目柏科和两个杉科属针叶植物精油中的特征标志物。此外, 三种褐煤中都检测到具有杜松烷骨架的去氢白菖烯, 5, 6, 7, 8-四氢卡达烯。这些倍半萜具有树脂成因。

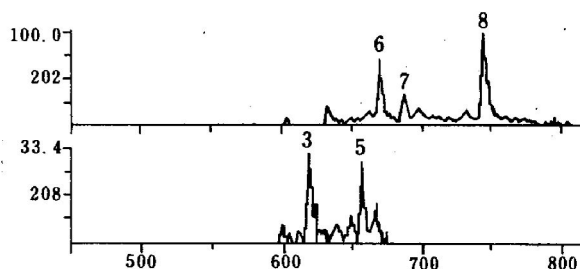


图 3 南宁褐煤 m/z 202、 m/z 208 质量色谱图

在广西南宁褐煤中还检测到蛇床烷和 4, 4, 8, 9, 9-五甲基萜烷 (重排补身烷)。图 3 是南宁褐煤中检出的部分倍半萜化合物。

3. 二萜类

广西三盆地第三系褐煤中检测到极微量的二萜类(占饱和烃馏分的0.1%—0.8%)。而且检测到具有一定程度脱甲基或不饱和的松香烷骨架的二萜,未检测到具海松烷骨架和贝壳杉烷骨架的二萜类化合物。可能与这种高等植物树脂体中缺乏二萜类有关。蒋基平利用荧光光谱分析,发现百色煤树脂体和抚顺煤树脂体是两种不同类型树脂体。

4. 二倍半萜类

广西三种褐煤中都检测到一系列 $C_{23}-C_{24}$ 二倍半萜类化合物。这些化合物具有 M^+310 、 M^+312 、 M^+314 、 M^+324 、 M^+326 、

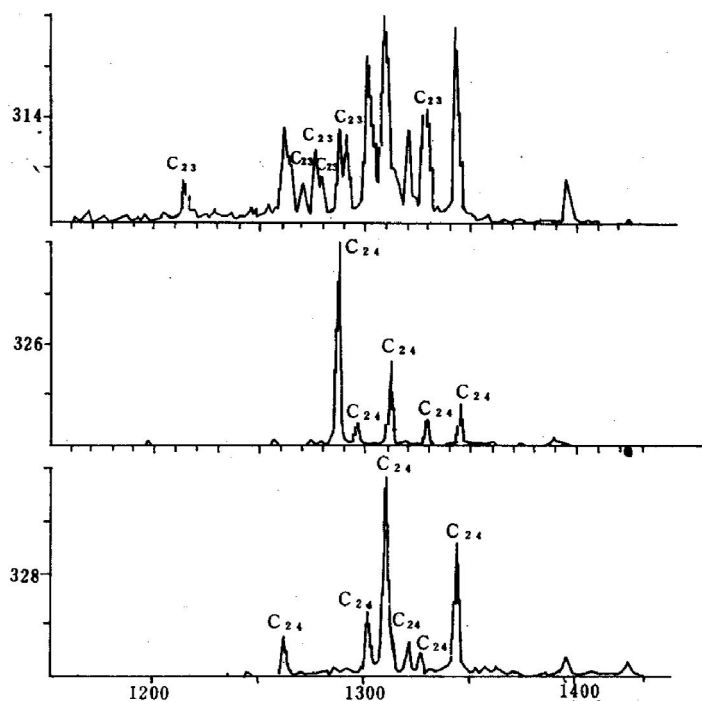


图 4 南宁褐煤 M⁺314、M⁺326、M⁺328
二倍半萜烯质量色谱图

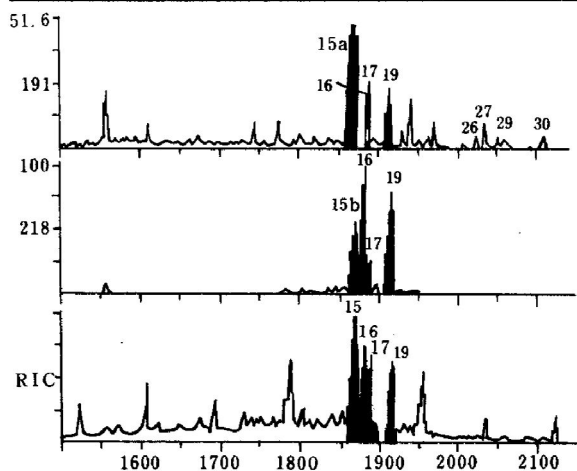


图 5a 百色褐煤 m/z 191、 m/z 218 质量色谱图及 RIC 对比图

烃源岩中从未发现, 目前仅在煤中检测到。因此, 笔者初步认为这些二倍半萜烯是羽扇烯、奥利烯、乌散烯脱 A 环而形成的脱 A-三萜烯类, 具有陆源高等植物成因。

南宁、合浦褐煤中检测出脱 A-羽扇烯, 特别在南宁褐煤中丰度较高。脱 A 羽扇烯可能是高等植物生源的含氧三萜类前身物 (如羽扇酮) 的光化学或光 (微) 生物化学降解作用的产物^[13]。

5. 三萜类

广西百色褐煤饱和烃 m/z 191 与南宁、合浦 m/z 191 质量色谱图差异较大。前者主要由陆源高等植物输入的奥利-13 (18)-烯、奥利-12-烯、奥利-18-烯、乌散-12-烯组成, 而藿烯类较低, 且 $\beta\beta$ -藿烷已基本完全转化为更稳定的 $\alpha\beta$ -藿烷, $\beta\alpha$ -藿烷。后者主要由藿烯类、新藿烯类组成, 而高等植物输入贡献较小。这表明百色盆地褐煤形成过程中处于偏氧化环境 Pr/Ph 特高可为佐证), 细菌活动不强烈; 而南宁、合浦盆地褐煤在形成过程中处于偏还原环境, 细菌活动强烈, 藿烯类、新藿烯类含量高。

广西南宁、合浦褐煤中检测出

M^+328 分子离子峰 (图 4)。

这类新化合物系列分别以 m/z 149、 m/z 177、 m/z 189、 m/z 190、 m/z 213、 m/z 227、 m/z 229、 m/z 231、 m/z 313 为基峰。史继扬^[12]在贵州草海盆地褐煤和芦苇泥炭中也发现了这类 M^+328 的新化合物, 并根据质谱碎片推测其中一个化合物为脱 A-羽扇-12 (13)-烯, 其余推测为脱 A-羽扇烯。在广西褐煤中检测到大量的这类化合物, 其碎片离子峰各异。那么可能是一些三萜烯在成岩作用过程中脱 A 环而形成的脱 A-三萜三烯、二烯、烯的混合物。由于这些化合物在国内外海相

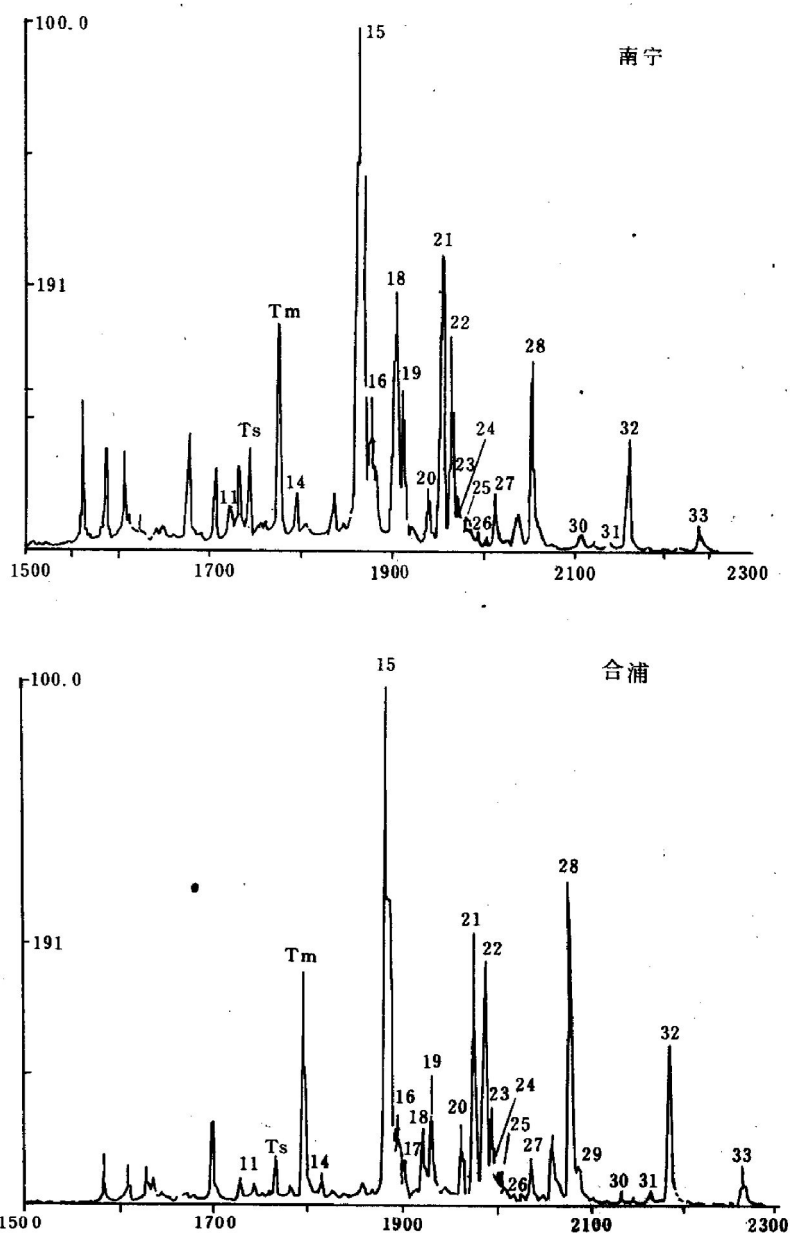


图 5b 南宁、合浦褐煤烷烃 m/z 191 质量色谱图

30-降新藿-13(18)-烯, 新藿-13(18)-烯, 且含量比较高。并未检测到 C_{30}^+ 的这类化合物。文献中一般认为这两种化合物是里白烯的成岩作用产物, 百色、南宁、合浦褐煤中都检测到 30-降藿-17(21)-烯, 藿-17(21)-烯, 升藿-17(21)-烯。显然, 后者不可能来源于一个象里白烯那样的 C_{30} 前身物, 应来源于另一个微生物前身物, 例如细菌藿烷四醇。

6. 甾类

煤中很少见甾烷的分布。然而, 最近有人陆续报道了褐煤中的一些重排甾烯^[3], 广西三盆地褐煤饱和烃中都检测出四个 C_{28} — C_{29} 重排甾烯 (图 6)。其中两个确认为 24-甲基-和 24-乙基重排胆甾-13(17)-烯, 未检测到 C_{27} 甾类。这些重排甾烯可能是在酸性条件下因粘土矿物催化作用的改造所致。

7. 烷基苯、烷基甲苯和烷基二甲苯

百色、南宁褐煤饱和烃馏分中检测出 C_{16} — C_{24} 烷基甲苯和烷基二甲苯。在合浦褐煤中检测出一定量的烷基苯化合物。它们的前身物可能为高等植物中的各种类胡萝卜素^[3]。

表 4 百色、南宁、合浦褐煤饱和烃中三萜类

峰号	化合物名称	分子式	分子量	质谱基峰	百色	南宁	合浦	鉴定依据
11	30-降藿-17(21)-烯	$C_{29}H_{48}$	396	191	+	+	+	文献[11]
12	18 α -22,29,30-三降新藿烷(T_a)	$C_{27}H_{46}$	370	191	+	+	+	文献[11]
13	17 α -22,29,30-三降藿烷(T_m)	$C_{27}H_{46}$	370	191	+	+	+	文献[11]
14	17 β -22,29,30-三降藿烷	$C_{27}H_{46}$	370	149	+	+	+	文献[11]
15a	30-降新藿-13(18)-烯	$C_{29}H_{48}$	396	191	+	+	+	文献[11]
15b	奥利-13(18)-烯	$C_{30}H_{50}$	410	205	+			文献[14]
16	奥利-12-烯	$C_{30}H_{50}$	410	218	+	+	+	文献[11]
17	奥利-18-烯	$C_{30}H_{50}$	410	204	+	+	+	文献[14]
18	藿-17(21)-烯	$C_{30}H_{50}$	410	367	+	+	+	文献[16]
19	乌散-12-烯	$C_{30}H_{50}$	410	218	+	+	+	文献[15]
20	17 α (H), 21 β (H)-藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	191	+	+	+	文献[11]
21	新藿-13(18)-烯	$C_{30}H_{50}$	410	191	+	+	+	文献[11]
22	17 β (H), 21 β (H)-降藿烷	$C_{29}H_{50}$	398	177	+	+	+	文献[11]
23	17 β (H), 21 α (H)-莫烷	$C_{30}H_{52}$	412	191	+	+	+	文献[11]
24	升藿-17(21)-烯	$C_{31}H_{52}$	424	231	+	+	+	文献[11]
25	升藿-17(21)-烯的异构体	$C_{31}H_{52}$	424	231	+	+	+	质谱解释
26	17 α (H), 21 β (H)-升藿烷(22S)	$C_{31}H_{54}$	426	191	+	+	+	文献[11]
27	17 α (H), 21 β (H)-升藿烷(22R)	$C_{31}H_{54}$	426	191	+	+	+	文献[11]
28	17 β (H), 21 β (H)-藿烷	$C_{30}H_{52}$	412	191	+	+	+	文献[11]
29	17 β (H), 21 α (H)-升莫烷	$C_{31}H_{54}$	426	191	+	+	+	文献[11]
30	17 α (H), 21 β (H)-二升藿烷	$C_{32}H_{56}$	440	191	+	+	+	文献[11]
31	17 β (H), 21 α (H)-二升莫烷	$C_{32}H_{56}$	440	191	+	+	+	文献[11]
32	17 β (H), 21 β (H)-升藿烷	$C_{31}H_{54}$	426	205	+	+	+	文献[11]
33	17 β (H), 21 β (H)-二升藿烷	$C_{32}H_{56}$	440	219	+	+	+	文献[11]

四、讨 论

1. 有机质的生源输入

煤岩显微组分和生物标志物的研究, 为探索各种生源输入对广西褐煤可溶有机质的影响

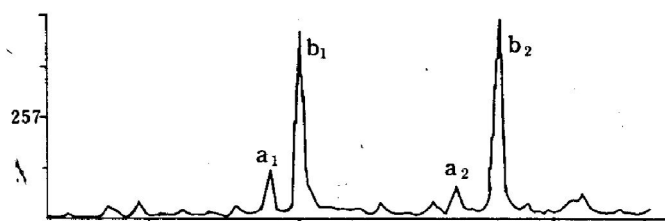


图6 百色褐煤饱和烃中 m/z 257 C_{28} — C_{29} 重排甾烯

a_1 —24-甲基重排胆甾-13(17)-烯, b_1 —24-乙基重排胆甾烯, a_2 —24-甲基重排胆甾烯, b_2 —24-乙基重排胆甾-13(17)-烯

提供了依据。

广西褐煤饱和烃馏分中, 陆源高等植物输入贡献均很高, 最高达 86.1%。它们都具有 C_{27} 、 C_{29} 和 C_{31} 优势的高丰度 C_{21} — C_{35} 正烷烃分布, 表明陆生高等植物中表皮蜡的输入贡献大。广西百色、南宁、合浦褐煤饱和烃中重排甾烯起源于某种植物甾醇, 而烷基甲苯、烷基二甲苯来源于光合植物的类胡萝卜素前身物, 两者均具有陆生高等植物生源。

广西褐煤中普遍存在有陆生高等植物输入的倍半萜和三萜类, 而二萜类含量甚微。这与抚顺树脂煤富含二萜类是有很大的差异的。通过荧光光谱对比发现; 抚顺煤树脂体 $\lambda_{\max} = 500$ nm, 而百色、南宁、合浦褐煤中树脂体 $\lambda_{\max}$ 分别为 600 nm、540 nm、530 nm。来自不同植物群的化石树脂, 其光学性质具有一定差异, 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。

Anclerson 等^[16]将各种树脂体划分为 I、II、III、IV 类。其中 I、IV 类树脂体缺乏二萜而富含倍半萜类。迄今世界上发现来自煤的烃类中, 不同地区具有不同的生物标志物组成。例如澳大利亚吉普斯兰煤系中含有较丰富的倍半萜、二萜类; 而印度尼西亚 Sumatra 盆地煤系中却含有丰富的五环三萜类, 尤以含奥利烷为特征; 加拿大马更些盆地煤的树脂体却富含二、三环烷烃。这些生物标志物的差异反映了生源输入的不同。在天然体系中, 各类树脂体在异常低的热成熟条件下均有大量的烃类生成; 但无机和有机物质来源会影响树脂体生成烃类的组成特征。

Aarssen 等^[17]报道一种文莱第三纪化石树脂富含倍半萜和三萜类, 而缺乏二萜类化合物。通过热解分析发现, 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、芳构化形成的。广西与东南亚地理位置十分接近, 因此可能具有相似的高等植物群落。王铁冠^[1]指出: 异海松烷、松香烷基本骨架的三环二萜类来源于裸子植物松柏类。奥利烷、羽扇烷、乌散烷等生源物来源于双子叶被子植物。广西百色、南宁、合浦褐煤以含丰富的五环三萜烯和倍半萜为其特征, 其高等植物物源主要应为双子叶被子植物。

2. 烃类的成熟度

广西三种褐煤中长链正构烷烃明显的奇碳数优势 (OEP 值在 3—5 之间), C_{29} 、 C_{30} -新藿-13(18)-烯的大量存在, 不饱和三萜烯 (如奥利-13(18)-烯, 乌散-12-烯) 的显著优势, 以及生物构型 ($\beta\beta$ -构型和 $C_{31}+22R$ 构型为主) 藿烷的保存等, 均表明这些褐煤中有机质尚处于未成熟阶段。

黎茂稳等^[18]发现吉林省舒兰煤矿褐煤中的藿-17(21)-烯可能由新藿-13(18)-烯双链位转移转化而来, 前者比后者在热力学上更稳定。广西三种褐煤中新藿-13(18)-烯显著高于藿-17(21)-烯, 表明其有机质处于未成熟阶段。

Haven 和 Rullkötter^[19]认为奥利-12-烯是从前身物 (如蒲公英赛-14-烯) 经成岩作用生成的第一个异构体。在其迅速发生异构化作用过程中转化成奥利-13(18)-烯, 奥利-18-烯和奥利-12-烯的混合物。其中前两者均比后者在热力学上更稳定。在随后发生的加氢作用中, 进一步转化成 18α (H)-和 18β (H)-奥利烷。广西三种褐煤中, 奥利-12-烯的前身物

已不复存在,而 $18\alpha(H)$ -和 $18\beta(H)$ -奥利烷也尚未形成,也表明该有机质中烃类还处于未成熟阶段。

3. 生物标志物组合的特殊性

与文献中报道的世界各地褐煤生物标志物分布比较,广西百色、南宁、合浦褐煤饱和烃的生物标志物组合,以叶表皮蜡衍生的长链正构烷烃、树脂体衍生的倍半萜、陆源三萜、较高丰度的二倍半萜、微生物提供的大量藿烯类,以及普遍缺乏二萜类为特征。这与抚顺、加拿大马更些、澳大利亚吉普斯兰树脂煤以二萜类为主的特征大相径庭,表明它们在古植物群落上存在明显的差异。

藿烷系列中均未检测到 C_{33} — C_{35} 藿烷类,特别是 $C_{32}\beta\beta$ -藿烷的突然消失,似乎表明 $C_{30}+$ 藿烷系列以大于或等于 C_{35} 的细菌藿烷多醇作为生源先质,成煤环境的偏氧化性能够脱去侧链碳,氧化愈强脱去侧链碳愈多,这就决定藿烷分布与非煤系生油岩(特别是盐湖环境)不同。

广西百色、南宁、合浦褐煤之间也存在一定差异。百色褐煤中姥鲛烷、植烷等类异戊二烯很发育,细菌活动产物的比例不大。南宁褐煤类异戊二烯并不发育,而藿烯类却极具优势,表明细菌活动极为强烈。此外,二倍半萜含量明显高于百色、合浦褐煤。合浦褐煤中以 $nC_{21}+$ 正构烷烃为显著特征,而倍半萜、二倍半萜、陆源三萜明显低于其它两个褐煤样。

上述生物标志物组合差异性,一方面与古植物群落有关,另一方面与广西境内不同盆地的沉积环境、热演化程度,特别是细菌改造程度有关。

五、结 论

1. 广西第三系褐煤尚处于未成熟阶段,虽然一些成烃母质尚未达到成烃门限,但树脂体、木栓质体、花粉等富氢组分的成烃活化能较低,在未成熟阶段即可形成液态烃。

2. 广西褐煤饱和烃以叶表皮蜡衍生的长链正构烷烃、树脂体衍生的倍半萜、陆源三萜、较高丰度的二倍半萜、微生物提供的大量藿烯类,以及普遍缺乏二萜类为其生物标志物组合的特征。

3. 全部陆生高等植物生源输入的生物标志物含量,占总饱和烃馏分的 61.4% — 86.1% ,且同一馏分中微生物的贡献占 7.0% — 34.8% 。

4. 南宁、合浦盆地比百色盆地成煤沼泽的古沉积环境氧化程度低。

5. 对于褐煤中未成熟烃类的形成,高等植物的树脂和蜡质,以及微生物是特别重要的成烃母质。

参 考 文 献

- 1 王铁冠等. 生物标志物地球化学研究. 武汉: 中国地质大学出版社, 1990: 79—111
- 2 Achari R G *et al.* Identification of ionene and other carotenoid degradation production from the pyrolysis of sporopollenins. *Chem. Geol.*, 1973, (12): 229—234
- 3 Gallegos E J. Alkylbenzenes derived from carotenes in coals by GC/MS. *J. Chromatog Sci*, 1981, (19): 156—160
- 4 Карауаhova Г Р, Пустилбникова С А Сесквитерпеновые Углеводороды Нефтен. *Нефтехимия*. 1976, (1): 18—22
- 5 Moshonas M G, *et al.* The mass spectra of sesquiterpene hydrocarbons. *Flavour Industry*, 1970, (6): 375—378
- 6 Grantham P J, Douglas A G. The nature and origin of sesquiterpenoids in some tertiary fossil resin. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1980, (44): 1801—1810

- 7 Simoneit B R T, Mazurek M. Sesquiterpenes in crude oils. *Atmospheric Environment*, 1982, (16): 2138—2159
- 8 Simoneit B R T. Diterpenoid compounds and other lipids in deep sea sediments and their geochemical significance. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1977, (41): 463—476
- 9 Barrick R C, Hedges J I. Hydrocarbon geochemistry of the Puget Sound region I. sedimentary diterpenoid, steroid and triterpenoid hydrocarbons. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1981, (45): 381—392
- 10 Schmitter J M *et al* Isolation of degraded pentacyclic triterpenoid acids in a nigerian crude oil and their identification as tetracyclic carboxylic acid resulting from ring A cleavage. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1981, (45): 1951—1955
- 11 Philp R P. Fossil fuel biomarker—application and spectra. New York: Elsevier, 1985. 153—164
- 12 史继扬等. 五环三萜烷的物源和演化. 沉积学报, 1991, 增刊, 26—33
- 13 Corbet B, *et al*. Photochemical or photomimetic fossil triterpenoids in sediments and petroleum. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, 101, 1171—1173
- 14 Budzikiewicz H, *et al*. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems XXXII, pentacyclic triterpenes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85. 3688—3699
- 15 Karlner J, *et al*. Mass spectral and nuclear magnetic resonance studies of pentacyclic triterpene hydrocarbons. *J. Org. Chem.*, 1966, 31, 1945—1956
- 16 Anderson K B *et al*. The resins. *Org. Geochem.*, 1992, 18 (6): 829—841
- 17 Aarssen B G K *et al*. The origin of fossil fuel. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 3021—3031
- 18 Li Maowen, Jones R B. The characteristic of coal in Jining. *Org. Geochem.*, 1992, 18: 108—112
- 19 ten Haven H L, *et al*. The geochemistry of triterpenoid hydrocarbons. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1988, 52: 2543—2548

BIOMARKER COMPOSITION CHARACTERISTICS OF THREE KINDS OF TERTIARY BROWN COALS IN GUANGXI

Zeng Fangang

(Comprehensive Research Institute of Petroleum
Geology, MGMR, Jiangling, Hubei)

Wang Tieguan

(Jiangnan Petroleum Institute, Jiangling, Hubei)

Sheng Guoying Peng Pingan

(Guangzhou Branch of Geochemical Institute,
Chinese Academy of Sciences Guangzhou)

Abstract

According to the study made on saturated hydrocarbon fractions of Tertiary brown coals that collected from Baise, Nanning and Hepu of Guangxi Province, the hydrocarbons in the brown coals are immatured. It is proposed that the resin and wax of higher plant, especially bacteria, could form large amounts of immatured hydrocarbon in immature stage. This is considerably important for immature or lower mature hydrocarbon exploration in Tertiary coal measures in China's coast areas and continental shelf.