

# 江汉和泌阳盆地中卟啉化合物的分布

陈军红 傅家谟 盛国英

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

R. P. Philp

(School of Geology and Geophysics, University of Oklahoma, U. S. A.)

卟啉化合物在江汉、泌阳两盆地中的分布,受沉积环境及热成熟作用的控制。五元侧环上具有甲基的  $C_{32}$ ,  $C_{33}$  DPEP 卟啉异构体在石油中的高丰度指示了一种出现在较高盐度环境中特殊生源前体以及低成熟度。在热成熟作用下,卟啉化合物的主要变化为 DPEP 的逐渐消失及 ETIO 中脱烷基及烷基化作用。DPEP/ETIO 或 DPEP/(DPEP+ETIO),  $C_{31}$ ETIO-A/ $C_{28}$ ETIO-B 及 ETIO-AC $_{31}$ / $C_{30}$  等比值可用作热成熟度指标。

**关键词** 卟啉 高效液相色谱 沉积环境 热成熟作用

**第一作者简介** 陈军红 男 29岁 助理研究员(博士) 有机地球化学

金属卟啉是由 Treibs 在本世纪 30 年代初鉴定于石油中的第一个生物标志化合物<sup>[1]</sup>。尽管在最近 10 年中,对卟啉的研究取得了重要的进展<sup>[2]</sup>,但对于这些复杂化合物的地质地球化学演化的了解仍然是不完全的。近年来,DPEP/ETIO 比值或 DPEP/(DPEP+ETIO) 广泛作为成熟度指标<sup>[2,3]</sup>;脱烷基和烷基化作用以及运移对 DPEP/ETIO 比值的影响也得到了讨论<sup>[1]</sup>。金属卟啉广泛分布于石油、油页岩、煤及生油岩中<sup>[4,5,6]</sup>。但是,有关这方面的资料还是有限的。因此,进一步研究卟啉的地质地球化学特征是极有意义的。

本文对取自湖北江汉及河南泌阳两盆地的 11 个油样及 4 个岩石抽提物进行研究。另外,取自淡水盆地陕甘宁盆地的一个油样也应用于对比研究。

## 一、实验条件

1. 样品制备 油样(约 1g)及岩石抽提沥青(<1g)与过量的甲基磺酸(MSA, 98%, 20 ml)加热处理,以除去卟啉分子中的金属离子(100℃, 4 h)。将反应混合物加入等量的蒸馏水。冷却后,用滤纸除去凝结有机物。用稀释的 MSA 溶液(50%V/V)冲洗滤纸上的剩留物直至冲洗液无色。脱金属卟啉以二价正离子存在于液相冲洗液中。用二氯甲烷萃取脱金属卟啉并用醋酸钠使其中性。用硫酸钠除去可能存在的水分并蒸发除去二氯甲烷。HPLC 分析之前,将二氯甲烷萃取物经柱色谱纯化。用正己烷/二氯甲烷(95/5; V/V)混合液冲洗除去低分子量非卟啉组分。脱金属卟啉用二氯甲烷(100%)冲洗并收集。

2. 分析过程 脱金属卟啉的 HPLC 分离, 使用 Eldex 9600 三元溶液体系以及配备 10 ml 环 (Loop) 的 Rheodyne 7125 进样器。检测器为 Kratos 783 分光光度计。检测波长为 400 nm (即 Soret 波段, 大体为卟啉化合物的最大吸收光段)。HPLC 色谱数据由 WINNER 数据系统记录, 以峰面积积分相对定量。分离柱为三个 150 mm×4.6 mm 硅胶 (3 μm) 填充柱联结而成。回压为 1450—1550 psi, 流速为 0.9 ml/min。三元溶液为: (1) 二氯甲烷/丙酮 (体积比 4/1); (2) 正己烷/吡啶 (体积比 99/1); (3) 正己烷/冰醋酸 (体积比 99/1)<sup>[7,8]</sup>。将氮气连续通入溶液中以除去溶于溶液中的空气。溶液-时间程序与 Michael<sup>[9]</sup>一致。

另外, 用 UV/Vis 分光光度计 (Response) 检查样品中金属卟啉的存在与否及其类型 (即 Ni-或 Vo-)。镍卟啉的特征峰为 550 nm 及 514 nm; 钒卟啉的为 570 nm 及 531 nm (在二氯甲烷中)。

## 二、结果和讨论

### 1. 卟啉的类型

地质卟啉主要为金属卟啉。这是由于金属的螯合作用使卟啉化合物具有较大的稳定性并有利于在地质作用中的保存<sup>[1]</sup>。尽管 Cu (I), Ga (II), Mn (II) 以及 Fe (II) 等金属卟啉化合物都检出于沉积物等地质体中<sup>[10-14]</sup>, 但 Ni (I) 和 V (IV) 卟啉却是沉积物、页岩及石油中主要的金属卟啉<sup>[1,15]</sup>。

表 1 部分地区地球化学指标

| 盆地  | 样品      | 深度<br>(m) | 地层                              | C <sub>29</sub> 甾烷              |              | C <sub>32</sub> 甾烷 | C <sub>30</sub> 甾烷<br>γ-蜡烷 | Pr<br>Ph | DPEP/<br>(DPEP+ETIO) | C <sub>31</sub> ETIO-A<br>C <sub>28</sub> ETIO-B | ETIO-A<br>C <sub>31</sub> /C <sub>30</sub> |
|-----|---------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------------|----------------------------|----------|----------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|     |         |           |                                 | aaa20S/20S+20R%<br>αββ/αββ+aaa% | 22S/22S+22R% |                    |                            |          |                      |                                                  |                                            |
| 泌阳  | Y2-1L*  | 1992.5    | Eh <sub>2</sub>                 | 14.53                           | 18.06        | 41.03              | 1.93                       | 0.12     | 74.21                | 3.47                                             | 1.09                                       |
|     | X4-112  | 1143.9    | Eh <sub>2</sub>                 | 31.97                           | 32.90        | 54.35              | 3.84                       | 0.53     | 23.17                | 2.24                                             | 0.96                                       |
|     | X5-112  | 1631.9    | Eh <sub>3</sub>                 | 37.89                           | 40.52        | 53.33              | 3.84                       | 0.63     | 22.29                | 3.53                                             | 3.04                                       |
|     | X3-93   | 2358.6    | Eh <sub>3</sub>                 | 42.53                           | 53.18        | 57.63              | 3.03                       | 0.73     | 0                    | 5.15                                             | 2.62                                       |
|     | B118    | 2668.3    | Eh <sub>2</sub>                 | 35.90                           | 56.75        | 56.38              | 10.00                      | 0.91     | 0                    | 5.45                                             | 4.57                                       |
|     | HB49*   | 2723.9    | Eh <sub>3</sub>                 | 47.92                           | 45.92        | 58.97              | 33.33                      | 1.49     | 0                    | 7.50                                             | 2.25                                       |
|     | HB55*   | 2728.9    | Eh <sub>3</sub>                 | 41.52                           | 54.44        | 60.00              | 2.86                       | 0.57     | 0                    | 7.61                                             | 7.01                                       |
|     | BQ14*   | 502.00    | Eh <sub>3</sub>                 | —                               | —            | —                  | —                          | —        | 8.00                 | 1.42                                             | 0.84                                       |
| 陕甘宁 | SGN-03  | 1740.9    | T <sub>3</sub> g <sup>3</sup>   | 45.00                           | 49.00        | 55.55              | 11.75                      | 1.12     | 0                    | 5.96                                             | 5.40                                       |
| 江汉  | JH-01   | 2471.4    | E <sub>q</sub> 3 <sup>1-2</sup> | 45.00                           | 28.00        | 52.14              | 0.87                       | 0.34     | 0                    | 3.51                                             | 1.39                                       |
|     | JH-02   | 1480.7    | E <sub>q</sub> 3 <sup>1-2</sup> | 40.00                           | 26.00        | 54.12              | 1.12                       | 0.34     | 0                    | 1.20                                             | 2.00                                       |
|     | JH-03   | 1611.4    | E <sub>q</sub> 4 <sup>2</sup>   | 37.00                           | 21.00        | 53.85              | 1.27                       | 0.41     | 38.7                 | 6.10                                             | 0.90                                       |
|     | JH-04   | 2956.7    | E <sub>q</sub> 4 <sup>2</sup>   | 47.00                           | 30.00        | 58.33              | 1.35                       | 0.43     | 0                    | 19.62                                            | 2.14                                       |
|     | JH-05   | 3455.3    | E <sub>q</sub> 4 <sup>3</sup>   | 51.00                           | 28.00        | 55.56              | 1.26                       | 0.36     | 0                    | 14.80                                            | 2.82                                       |
|     | JH-06   | 2934.0    | E <sub>q</sub> 4 <sup>3</sup>   | 52.00                           | 36.00        | 58.82              | 2.33                       | 0.41     | 0                    | 10.94                                            | 2.30                                       |
|     | W1-31-2 | 1208.8    | E <sub>q</sub> 1 <sup>2</sup>   | 25.00                           | 69.00        | 57.14              | —                          | —        | 72.3                 | 0.68                                             | 0.67                                       |
|     | OIL#2   | 2844.5    | E <sub>q</sub> 3 <sup>1</sup>   | 41.00                           | 35.00        | 60.00              | 1.01                       | 0.41     | 0                    | —                                                | 5.60                                       |

\* 岩石抽提物, 其他为油样。

Quirke<sup>[15]</sup>指出,影响Ni、V卟啉在地质体中相对丰度的因素是多种的,其中金属的丰度,沉积环境和氮-金属键的热稳定性最为主要。

本研究结果表明,卟啉在泌阳和江汉盆地石油中的含量较低,在UV/Vis吸收光谱中仅能观察到不高的吸收峰。并且根据特征峰可知,主要为镍卟啉(特征吸收峰为550 nm及514 nm)。镍卟啉在这些盆地中比钒卟啉具有极大的优势。这一现象是不能够以热稳定性来解释的,因为镍卟啉的热稳定性比钒卟啉更低<sup>[16]</sup>。因此盆地沉积物(岩)中的金属含量及沉积环境可能是主要原因。

从卟啉的HPLC色谱图中(图1),我们可以观察到在这两个盆地中,卟啉的分布主要有两点不同。首先,在泌阳盆地中,DPEP卟啉主要为具有一个五元碳环结构的DPEP卟啉(图2)。而在江汉盆地中,特别是在浅层低成熟度油样中,在五元侧环上具有一甲基的C<sub>32</sub>、C<sub>33</sub>DPEP卟啉异构体<sup>[17]</sup>具有很高的含量。这类化合物最早检测于Gilsenite沥青中。并认为与特定母质来源有关<sup>[18]</sup>。此类化合物在泌阳和江汉两盆地油样中含量的差异,可能是由于沉积环境不同造成的。实际上,江汉盆地具有更高的盐度,并且在其它环境输入有机地化指标方面,也有

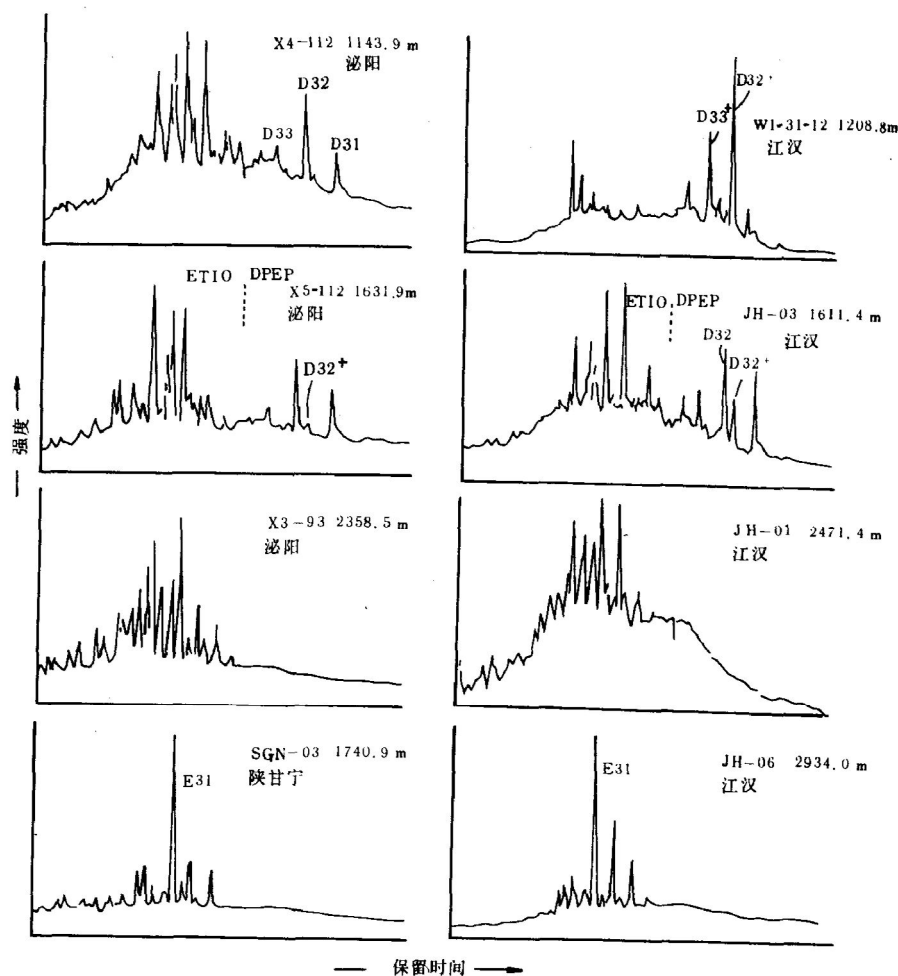


图1 江汉、泌阳及陕甘宁盆地部分原油卟啉化合物的高效液相色谱图

D<sub>32</sub>, C<sub>32</sub>-DPEP卟啉; E<sub>31</sub>, C<sub>31</sub>ETIO-A型卟啉

别于泌阳盆地（表1）。

另外，在江汉盆地，具有较高甾萜热成熟度指标的原油（如 JH-06；图1）的卟啉为 ETIO 卟啉，并以  $\beta$ -烷基化 ETIO-A 卟啉（图2）为主。从淡水盆地陕甘宁盆地采取的原油 SGN-03，具有相似的卟啉分布。所以这种分布不指示环境，而与成熟作用有关。

## 2. 卟啉的热成熟作用

一般认为，DPEP 卟啉向 ETIO 卟啉的转化过程是通过碳环断裂而进行的。目前尚未清楚这一作用是否是唯一改变 DPEP/ETIO 浓度比值的机理。但是这一比值 DPEP/ETIO 或 DPEP/(DPEP+ETIO) 已广泛地作为原油和生油岩的热成熟指标。泌阳和江汉盆地卟啉的 DPEP 值与主要甾萜热成熟度指标有很好的消长关系（图3）。还可以看到 DPEP 值随埋藏深度而变化（图4）。在埋深 1800 至 2300 m 的范围

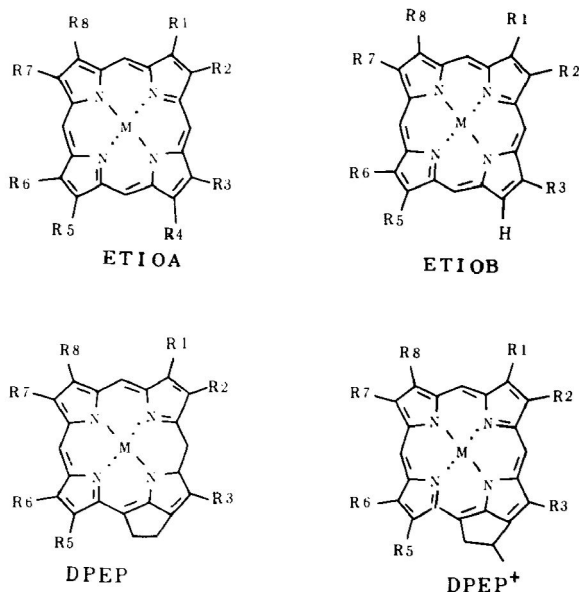


图2 主要卟啉结构

M：金属镍或钒氧基团，ETIO-A：烷基 ETIO 卟啉，ETIO-B： $\beta$ 位未烷基化 ETIO 卟啉，DPEP<sup>+</sup>：五元环上带有一甲基的 DPEP 卟啉

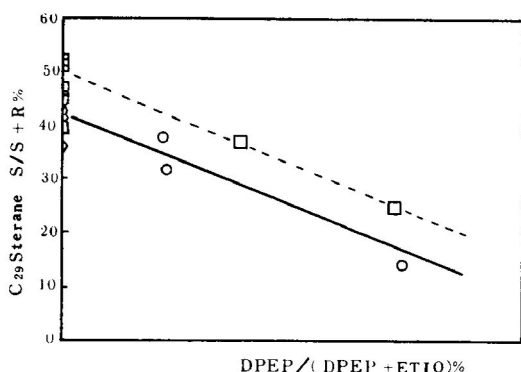


图3 DPEP/(DPEP+ETIO)% 比值与甾萜热成熟度指标的关系

○—泌阳，□—江汉

内 DPEP 消失 [DPEP/(DPEP+ETIO)=0]。根据以前的研究结果，江汉和泌阳的生油门槛位于该深度范围。在泌阳盆地中，位于生油高峰期的一个生油岩样品 HB49 (B118 井，Eh<sub>3</sub>，2723.9 m) 也仅含 ETIO 卟啉。这说明 DPEP 卟啉的相对含量对热成熟度特别敏感。

当 DPEP 与 ETIO 卟啉相对含量变化的同时，ETIO 卟啉内部的化合物分布也经历了变化。例如，C<sub>31</sub> ETIO-A/C<sub>28</sub> ETIO-B 和 ETIO-AC<sub>31</sub>/C<sub>30</sub> 两比值随埋藏深度的增加而增加（图5）。这两个卟啉比值也与常用的甾萜热成熟度指标有相关关系（图6）。卟啉的烷基化及脱烷基化作用被认为是卟啉在热作用下的重要变化<sup>[1,16]</sup>。在热力作用下，卟啉的烷基侧链将断裂

并且紧接着与卟啉核以无序方式重新组合。在此过程中， $\beta$ -烷基取代 ETIO 卟啉（即 ETIO-A，图2）有可能会失去  $\beta$ -烷基，同时  $\beta$ -脱烷基 ETIO 卟啉（即 ETIO-B，图2）将可获得额外的烷基而形成  $\beta$ -烷基化 ETIO 卟啉（ETIO-A）。这一比值随成熟度的增加，表明在江汉和泌阳盆地中，烷基化作用强于去烷基化作用。这一结果与法国巴黎盆地的托尔辛页岩的情况不同，在那里  $\beta$ -去烷基卟啉的含量（%ETIO-BC<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>）随埋藏深度的增加而增加<sup>[16]</sup>。这一比值在生油门槛（2000—2300 m）之后增加更快（图5a）。非常明显，当 DPEP 卟啉“消失”后，ETIO 卟啉内部的变化加大了。ETIO-AC<sub>31</sub>/C<sub>30</sub> 比值也有相似的变化趋势。目前还不清楚这一比值的变

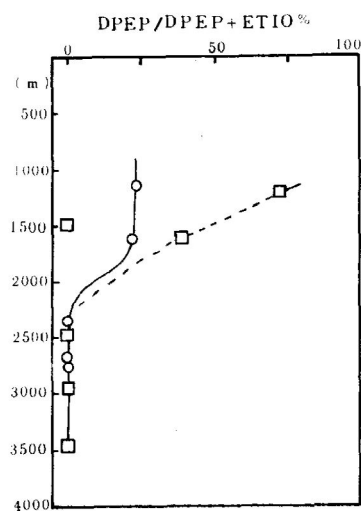


图4 原油 DPEP/(DPEP+ETIO)  
%随埋藏深度的变化  
○—泌阳, □—江汉

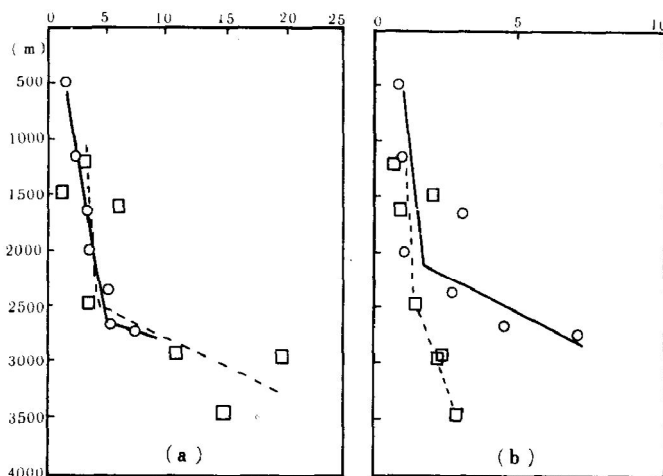


图5 ETIO 卟啉比值  $C_{31}ETIO-A/C_{28}ETIO-B$  (a)  
以及  $ETIO-AC_{31}/C_{30}$  (b) 随深度的变化  
○—泌阳, □—江汉

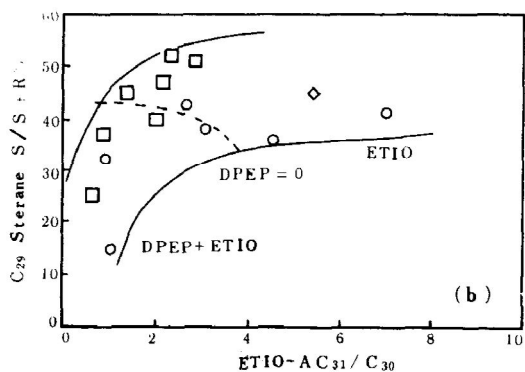
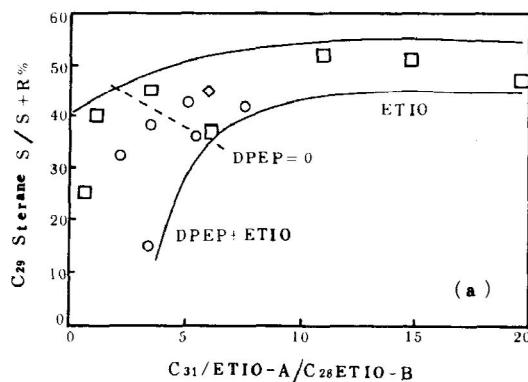


图6 ETIO 卟啉比值  $C_{31}ETIO-A/C_{28}ETIO-B$   
(a) 以及  $ETIO-AC_{31}/C_{30}$  与  $C_{29}$  甾烷  
 $20S/(20S+20R)$  (%) 比值的  
关系  
○—泌阳, □—江汉, ◇—陕甘宁

化,是由于烷基化作用还是不同卟啉分子的稳定性差异引起的。

从图6可以看到在  $DPEP=0$  前,尽管  $C_{29}$  甾烷在  $C_{20}$  位置的异构化有明显的变化,但  $ETIO$  卟啉的变化却相对很小。但当  $DPEP$  消失,并且  $\alpha\alpha\alpha-C_{29}$  甾烷的  $20S/20S+20R$  比值几乎达到其平衡值 (0.54) 以后,  $C_{31}ETIO-A/C_{30}$  和  $C_{31}ETIO-A/C_{28}ETIO-B$  却显示出明显的变化。这一观察结果表明,当  $DPEP$  卟啉消失 (即  $\%DPEP=0$ ) 以及甾烷成熟度指标达到平衡值后,  $ETIO$  卟啉的变化指示 (如上述两比值) 可用作成熟度指标。

### 3. 生物降解及运移作用

BQ14 是取自泌阳盆地北部斜坡地带的重油砂,它经历了强烈的生物降解作用:正烷烃及规则甾烷消失,并含有高含量的 25-降甾烷。过去的研究结果表明<sup>[9,18]</sup>,即使强烈的生物降解作用对卟啉的分布几乎没有影响,BQ14 低的  $DPEP$  含量 ( $DPEP=8\%$ ,表1),排除了 BQ14 原地生成 (即未成熟油) 的可能性。因为,未成熟原油应含高量的  $DPEP$  值。这样, BQ14 的可能来源为盆地中部生油岩。以前的研究表明,  $ETIO$  卟啉比  $DPEP$  卟啉的极性较低<sup>[15,1]</sup>,所以,

可以预期在运移过程中, ETIO 卟啉比 DPEP 卟啉具有较快的运移速度, 这可能是 BQ14 样中 ETIO 卟啉相对富集的原因之一。

### 三、结 论

1. 沉积环境对卟啉化合物的原始输入及分布有着重要的影响。五元碳环侧环具有甲基的 DPEP 卟啉的高含量与高盐度环境(如江汉盆地)有关。盆地中镍卟啉的绝对优势(相对钒卟啉)主要由沉积环境的金属含量及氧化-还原条件决定。

2. 在成熟作用下, 卟啉经历的主要变化为 DPEP 向 ETIO 的转化, 以及 ETIO 卟啉的烷基化及去烷基化作用。DPEP (或 DPEP/ETIO 比值) 是敏感的热成熟度指标。 $C_{31}$ ETIO-A/ $C_{28}$ ETIO-B 及 ETIO-AC<sub>31</sub>/ $C_{30}$ 两比值可用作新的热成熟度指标, 并且特别适用于当 DPEP 消失及常规甾萜烷异构化达到平衡以后。

3. 运移作用使 DPEP 的相对含量(或 DPEP/ETIO 比值)降低。

致谢: 感谢南阳油田地质研究院马万怡同志在样品收集过程中的帮助。感谢美国俄克拉荷马大学的 Michael G. E. 先生在卟啉分析过程中的指导。

### 参 考 文 献

- [1] Filby R. H., Van Berkle G. J., In: Filby R. H., Branthaver J. F. eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*, Washington D. C., American Chemical Society, 1987.
- [2] Baker E. W. et al., *Org. Geochem.* 1987; 11: 303—309.
- [3] Barwise A. J. G., In: Filby R. H., Branthaver J. F. eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*, Washington D. C., American Chemical Society, 1987; 100—109.
- [4] Shi Jiyang et al., *Chemical Geology*, 1982; 35: 1—31.
- [5] Yang Zhiqiong et al., 1988, In: Yen T. F., Moldowan J. M. eds., *Geochemical Biomarker*, Switzerland, Harwood Academic Publishers, 1988.
- [6] Yang Zhiqiong, Cheng Zhongdi, In: Yen T. F., Moldowan J. M. eds., *Geochemical Biomarker*, Switzerland, Harwood Academic Publishers, 1988.
- [7] Barwise A. J. G., *Journal of Chromatography*, 1986; 368: 1—9.
- [8] Chicarelli M. I. et al., *Journal of Chromatography*, 1986; 368: 11—19.
- [9] Michael G. E., M. S. thesis, The University of Oklahoma, 1987.
- [10] Bonnett R., Czechowski F. C., *Nature*, 1980; 283: 465—467.
- [11] Bonnett R., Burke P. J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1985; 49: 1487—1489.
- [12] Bonnett R. et al., In: Filby R. H., Branthaver J. F. eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*, Washington D. C., American Chemical Society, 1987.
- [13] Palmer S. E., Baker E. W. *Science*. 1987; 201: 49—51.
- [14] Palmer S. E. et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1984; 46: 1233—1241.
- [15] Quirke J. M. E., In: Filby R. H., Branthaver J. F. eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*, Washington D. C., American Chemical Society, 1987.
- [16] MaKanzie A. S. et al., *Advances in Organic Geochemistry* 1979, Oxford, Pergamon Press, 1980; 239—248.
- [17] Chicarelli M. I. et al., In: Filby R. H., Branthaver J. F. eds., *Metal Complexes in Fossil Fuels*. Washington D. C.: American Chemical Society, 1987.
- [18] Barwise A. J. G., Parh P. J. D., In: Bjoroy M. et al. eds., *Advances in Org. Geochem.* 1981; 1983; 668—674.

## DISTRIBUTION OF PORPHYRIN IN JIANGHAN AND BIYANG BASINS

Chen Junhong Fu Jiamo Sheng Guoying

*(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou)*

R. P. Philp

*(School of Geology and Geophysics, University of Oklahoma, U. S. A.)*

### Abstract

The distribution of porphyrin in oils from Jianghan and Biyang Basins, China, was studied. The high contents of  $C_{32}$  and  $C_{33}$  DPEP porphyrin isomers with a additional methyl group in five-membered isocyclic ring is the indicator of an unusual type of porphyrin precursor or input occurred in sedimentary environment with very high salinity and low maturity of oils. The major changes of porphyrins under maturity are the gradual decreases of  $DPEP/(DPEP + ETIO)\%$  and dealkylation/alkylation within ETIO porphyrins. The ratios of  $DPEP/ETIO$  or  $DPEP/(DPEP + ETIO)\%$ ,  $C_{31} ETIO-A/C_{28} ETIO-B$  and  $ETIO-A C_{31}/C_{30}$  can be used as thermal maturity parameters.