

盐湖环境中二环倍半萜类的分布 和树脂酸衍生物的生烃特征

黄第藩 张大江 李晋超 黄晓明

(北京石油勘探开发科学研究院)

作者在柴达木盆地西部第三系中采集了19个油样和24个岩样,对这些样品中的二环倍半萜和三环二萜进行了研究。作者认为:二环倍半萜可能来自五环三萜和细菌活动产物;树脂衍生物三环二萜的相对丰度取决于湖水盐度,也与成熟度有关。

本文所要讨论的,是从盐湖相油、岩中按 $m/e123$ 质量色谱图检测出来的二环倍半萜和三环二萜的地球化学问题。三环二萜的先质是树脂酸。二环倍半萜的生源问题,人们还没取得一致的见解。我们在研究柴达木盆地第三系盐湖相沉积地球化学的过程中,注意了对这些生物标记化合物的检测。本文将结合其他地球化学资料,对它们的母质来源、沉积条件和成烃特征等地球化学问题,予以探讨。

一、样品、实验和化合物鉴定

柴达木盆地是一个典型的第三纪内陆盐湖相沉积盆地,其主体为盆地西部,湖相沉积展布面积达30000km²,厚度逾7000m。柴达木盆地西部自始新世成湖以来,经历两个咸化旋回(始新世—渐新世早期,渐新世中期—上新世晚期),沉积了一套夹有很厚石膏、岩盐层并富含碳酸盐的碎屑岩地层。我们的样品就是从柴达木盆地西部的一些钻井中采集的,计油样19个,岩样24个,时代属始新世—中新世。

实验分析工作,是使用样品氯仿抽提物中的饱和馏分,在王培荣教授的指导下,在江汉石油学院的Finnigan-MAT TSQ-45型色谱-质谱-计算机联用仪上进行的。分析条件是:SE-54熔硅弹性毛细柱,长30m;电子能量70eV,扫描速度2秒/次,扫描范围50—500;程序升温,100—220℃为4℃/min,220—300℃为2℃/min。

化合物的鉴定,是根据色谱保留时间和质谱图,并参考有关文献资料^[1-7]进行的。在 $m/e123$ 质量色谱图上,最先洗出的是C₁₄—C₁₆补身烷型(drimane-type)二环倍半萜类,随后在相应 $m/e191$ C₂₀三环萜之前,出现一系列松香烷型(abietane-type)三环二萜类化合物。

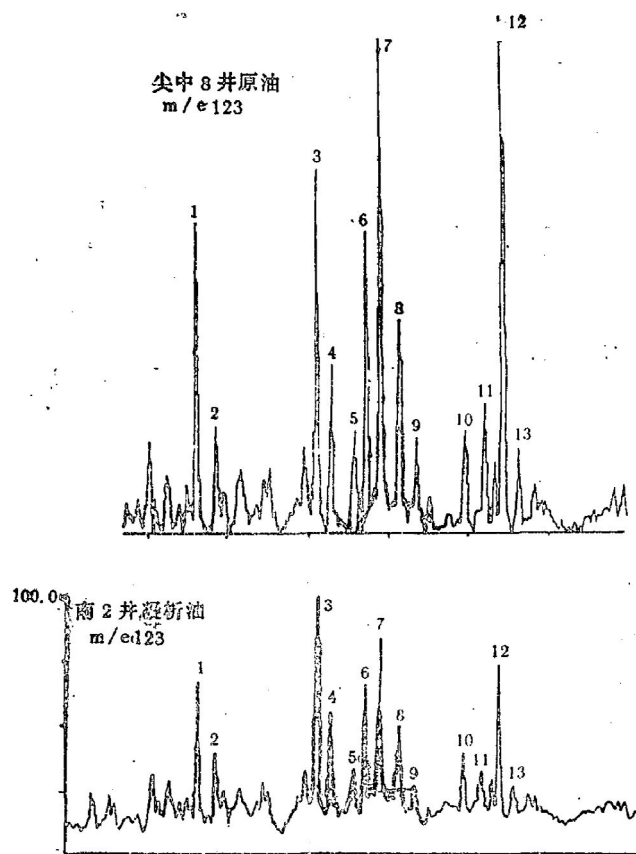


图1-a 原油中二环倍半萜烷的质量色谱图

图1-a和图1-b分别为我们从柴达木盆地第三系原油样品中检测出来的二环倍半萜烷的质量色谱图和部分谱峰的质谱图。有关化合物的定名见表1。它们是 $C_{14}H_{26}$ (分子量 194)、 $C_{15}H_{28}$ (208) 和 $C_{16}H_{30}$ (222) 这三类化合物的13个异构体。其中4个化合物 (3、6、7和12峰) 的结构已经确定 (分别为五甲基全氢萘、补身烷和高补身烷), 而其余的尚待查明。

图2是从柴达木盆地第三系原油饱和烃中检出的以 $m/e123$ 为基峰的三环二萜烷类的质量色谱图及部分质谱图。它们包括 $C_{19}H_{34}$ (262) 和 $C_{20}H_{36}$ (276) 这两类化合物的9个异构体 (表2)。这是一个从树脂衍生而来的三环二萜烷系列, 其中包括降松香烷 (1号峰) 和降海松烷 (2号峰)。

表1 柴达木盆地第三系生油岩和原油中检出的二环萜*

峰号	分子式	分子量	名称	结构
1,2	$C_{14}H_{26}$	194	二环倍半萜	I **
3	$C_{15}H_{28}$	208	二环倍半萜 [9 α (H)-4,4,8,8,9-五甲基全氢萘]	
4,5	$C_{15}H_{28}$	208	二环倍半萜	II **
6	$C_{15}H_{28}$	208	二环倍半萜 [8 β (H)-4,4,8,8,9-五甲基全氢萘]	
7	$C_{15}H_{28}$	208	二环倍半萜 [8 β (H)补身烷]	II-1
8,9	$C_{15}H_{28}$	208	二环倍半萜	II-2
10,11	$C_{16}H_{30}$	222	二环倍半萜	
12	$C_{16}H_{30}$	222	二环倍半萜 [8 β (H)高补身烷]	
13	$C_{16}H_{30}$	222	二环倍半萜	

* 峰号见图1-a。

** 这两个化合物, R.P.Philp 认为是一对4,4,8,9,10-五甲基全氢萘异构体, 本文按R.Alexander定名。

表2 柴达木盆地第三系生油岩和原油检出的三环二萜*

峰号	分子式	分子量	名称	结构
1	$C_{19}H_{34}$	262	17-降松香烷	IV
2	$C_{19}H_{34}$	262	17-降海松烷	V
3,4	$C_{19}H_{34}$	262	降三环二萜	VI
5	$C_{19}H_{34}$	262	三环萜	VII
6-10	$C_{20}H_{36}$	276	三环二萜	VIII
11	$C_{20}H_{36}$	276	三环萜	IX

* 峰号见图2。

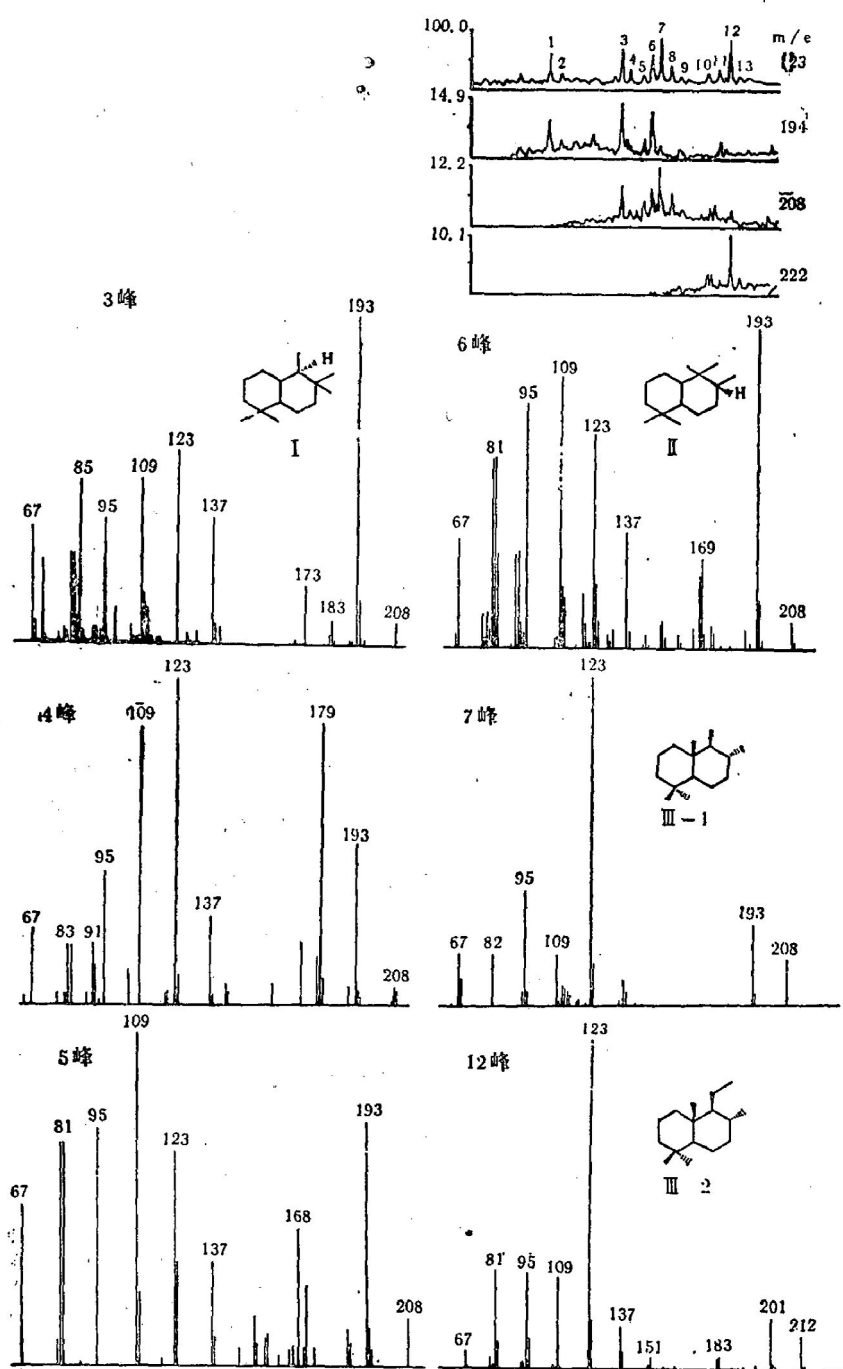


图1-b 原油中二环倍半萜烷的质谱图

二、二环倍半萜烷的分布

由图1-a可见,在柴达木盆地第三系原油中, C_{14} — C_{16} 的各种二环倍半萜烷碳数分布的特点是,以1号、7号(补身烷)和12号(高补身烷)峰为主峰,由不同碳数的化合物组成三个峰群,只是在凝析油中(图1-a下)3号峰才显得比较突出。柴达木盆地第三系原油二环倍半萜烷碳数的这一分布特点,明显不同于澳大利亚原油和阿拉斯加原油^[5],以及沙特阿拉伯原油^[4],也不同于柴达木盆地冷湖油田的侏罗系油源油(图3下)。

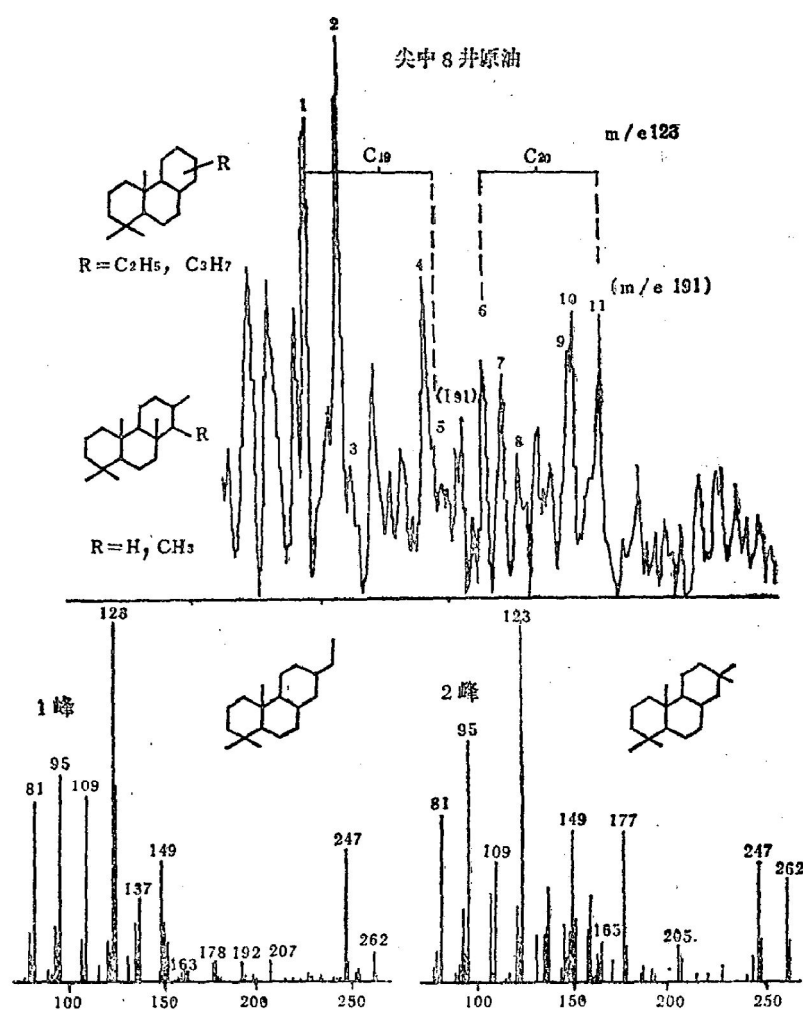


图2 原油中检出的三环二萜烷 ($m/e123$) 的质量色谱图和部分化合物的质谱图

我们进一步研究了采自柴达木盆地西部第三系不同层位、不同地区的原油中二环倍半萜烷的指纹特征。如图3所示,除凝析油外,它们的指纹特征基本相似,相当一致。而且它们与第三系生油岩抽提物中二环倍半萜烷的指纹的可比性很好,只不过后者因分析流程(也可能还有运移效应)的影响,其 C_{14} 峰群更强一些而已。柴达木盆地第三系油-油、油-岩之间这种指纹特征的一致性,意味着其油、岩中的二环倍半萜烷有着比较稳定的生源构成,似乎不受沉积环境演变的影响。同时,我们还注意到,这种指纹的一致性,也是柴达木盆地第三系油、岩中甾烷类指纹分布的一个基本特点,也许意味着它们之间的成因联系。

已知二环倍半萜类在生物界特别是植物中分布很广;在现代和古代沉积物中,在原油中,也发现过不少种类。本文按 $m/e123$ 质量色谱图检测出来的具补身烷骨架特征的二环倍半萜烷系列,只是其中常见于油、岩中的一类化合物。关于这类化合物的成因,迄今还没有得到很好的解决。J. G. Bendoraitis (1974) 在首次从生物降解油中检出这种二环倍半萜烷时认为,它们可能来自有关环状三萜类的生物降解和热裂解产物^[3]。的确,从骨架特征来看,它们来自芒柄花萜烷和8,14-断萜烷的可能性是存在的(R.T.

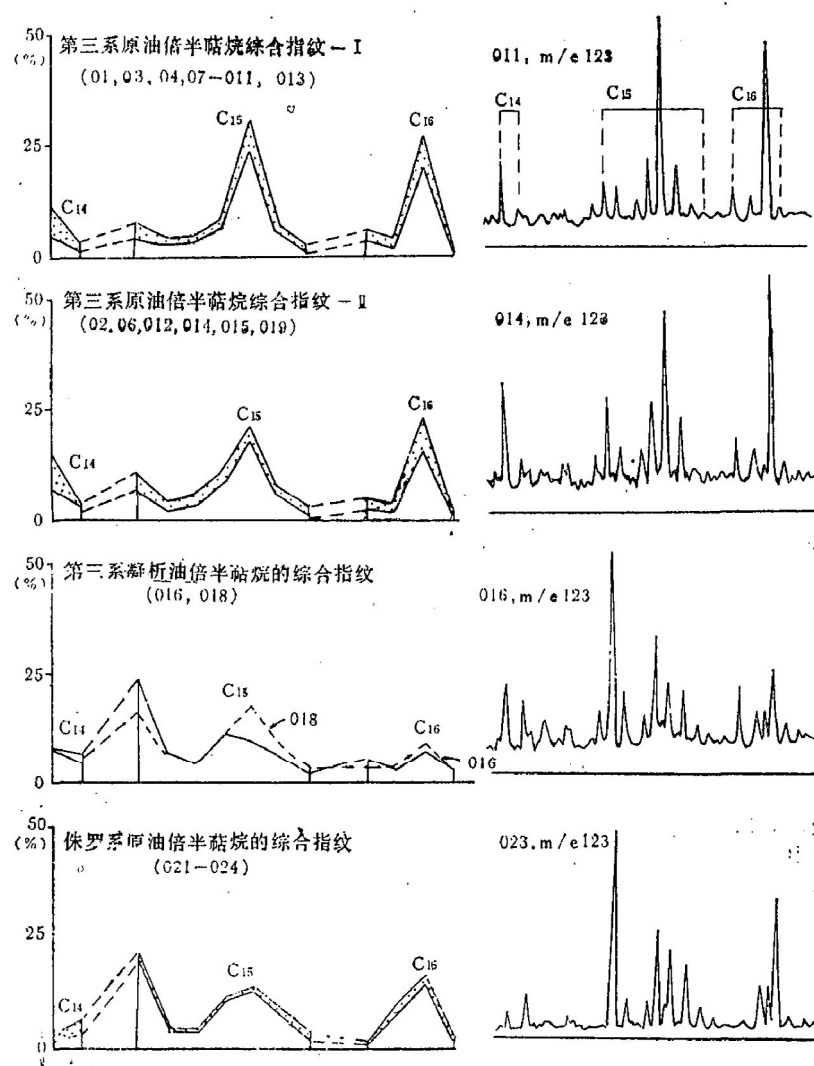


图3 柴达木盆地原油中二环倍半萜烷的 $m/e123$ 质量色谱图和综合指纹图

Simoneit, 1987) [2]。R. P. Philp指出 (1985), 陆源物质比海生物物质含有更多的二萜类前身物, 因此可以把它们作为陆源输入的标志。但已有研究证明, $8\beta(H)$ -补身烷的前身物只产于细菌 [1]。R. Alexander等 (1983) 指出, 补身烷及其有关的化合物在油、岩中分布之广, 可以同藿烷系列相比较, 可见到处都有它们的来源, 而并不取决于高等植物; 藿烷类化合物的生物降解是其来源之一 [4]。我们认为, 从柴达木盆地的资料来看, 补身烷系列化合物的生源, 并不像树脂酸衍生的二萜烷类那样单一, 而是要广泛得多。可能某些环状三萜类的降解产物, 特别是细菌及其活动的产物, 构成了它们的主要来源。这是导致补身烷型二环倍半萜指纹稳定性的基本原因。这里自然不应完全排除某些陆源藿烷类, 如广泛分布于许多植物中的乳胶和树脂中的香树精 (amyrin, $C_{30}H_{50}O$) 等, 参与的可能性。另外, 在轻质油和凝析油中, 二环倍半萜烷的指纹分布和构型, 在一定程度上还受到成熟作用的影响。

三、树脂的沉积条件

已知树脂是一种重要的陆源成烃母质,在陆相石油的生成中有着重要的意义。它是油、岩中部分环烷烃和芳烃的来源之一,人们甚至发现了由煤系地层中树脂体产生的环烷基石油形成的油田^[8, 9]。作为松柏类树脂主要不挥发性化学成分的海松酸和松香酸类,在沉积埋藏过程中如果一度经历氧化作用,将主要导致菲系列的三环芳烃的形成;而当它们处于比较稳定的还原环境时,在成烃演化过程中将有利于产生松香烷和海松烷等三环二萜类化合物^[9, 10]。总之,对陆相石油的形成来说,沉积树脂化合物无疑作出过不同程度的贡献^[2]。因此,有关树脂类化合物(包括单萜和倍半萜)的地球化学研究,能够为人们提供成烃作用中有关母源输入和有机质演化的可贵信息。

我们首先研究了按m/e123检出的柴达木盆地第三系盐湖相岩石中降松香烷和降海松烷系列三环二萜烷(C_{19} — C_{20})的输入与湖泊水质盐度(它反映古气候和河水补给条件)的关系,发现了一种颇有意义的现象。当以三环二萜在三环萜加五环三萜(藿烷)中所占的百分比为树脂补给多少的标尺、以泥岩中 Cl^- 含量为沉积时的盐度标尺时,则从图4中不难看出,在总的趋势上,随着湖水的咸化和陆源河流补给的减弱,沉积物中树脂成分的输入量也减少了。看来可以把 Cl^- 含量约为1000ppm作为一个界线,当 Cl^- 大于1000ppm时,树脂的补给量一般小于6%。很明显,图中的点群可按盐度分级组成A、B、C、D共4条曲线,分别代表因气候和地表径流补给条件有别而咸化速率和咸化程度不同的湖区中,树脂补给量随盐度的变化规律。其中A线代表淡水—微咸水, B线代表微咸—半咸水; C线代表半咸水—咸水; D线代表超咸水(hypersaline)。值得注意的是, A

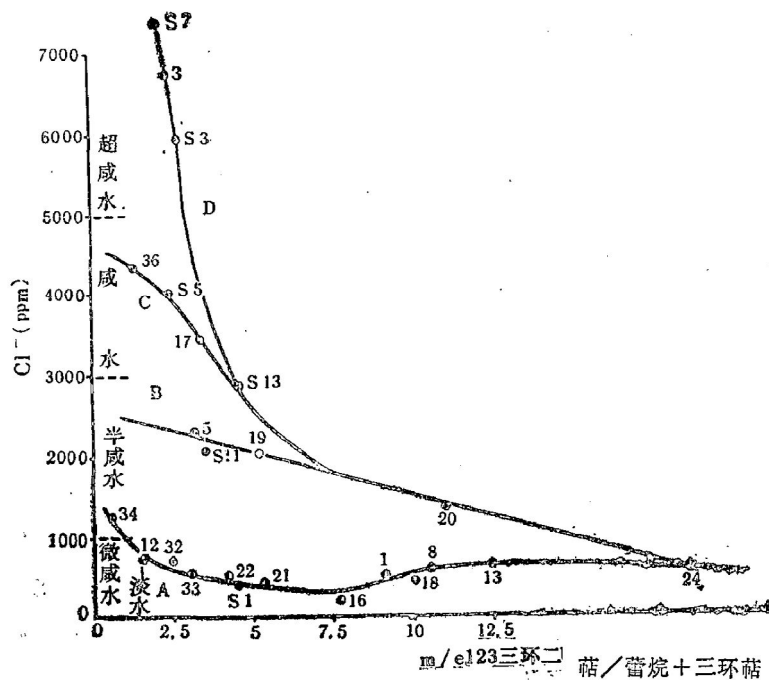


图4 第三系盐湖相生油岩中 Cl^- 含量与陆源树脂衍生三环二萜烷类含量的关系

线的特点与其他几条线不同。它说明在岩石 Cl^- 含量 $<1000\text{ppm}$ 的淡水—微咸水沉积条件下, 水体盐度的变化并不是沉积物中树脂含量多少的决定因素。在这种情况下, 水流携带的树脂化合物的多少就显得更为重要了。换言之, 在一般淡水湖相沉积物中, 树脂化合物含量的多少只是与湖盆中水流的补给情况有关。B、C、D三条曲线则表明, 古湖泊水质的盐度越高, 沉积物中树脂化合物的含量下降越快。显然这是由于咸水的影响, 它们在河口地带就已迅速沉淀下来了。

四、树脂的成烃特征

我们根据 $m/e123$ 质量色谱图, 进一步研究了柴达木盆地原油中二环倍半萜($\text{C}_{14}+\text{C}_{15}$, 和 C_{16})与三环二萜($\text{C}_{19}+\text{C}_{20}$)分布的关系。前文已述, 前者主要代表五环三萜降解和细菌输入, 而后者则代表典型陆源松柏类树脂输入的成分。图5是利用这些化合物编制的一张三角图, 其中成熟度的判别是根据 C_{29} 甾烷的构型参数而确定的。

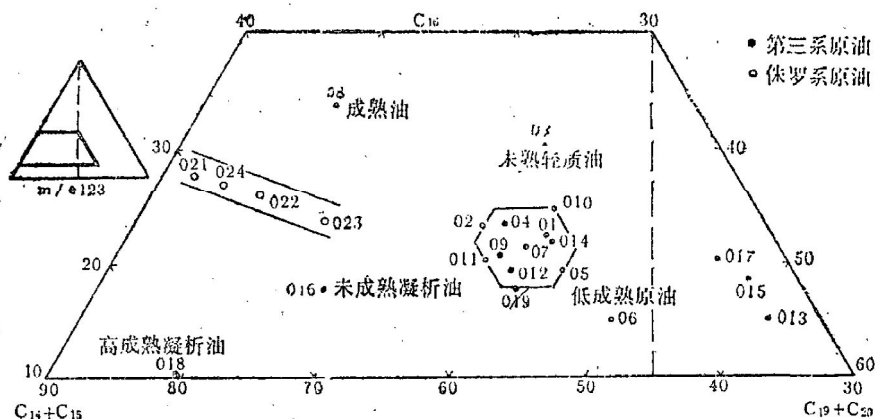


图5 柴达木盆地原油中 $m/e123$ 的二环倍半萜烷与三环二萜烷碳数分布三角图

如图5所示, 柴达木盆地原油中这组化合物的点群分布颇有特色, 引人注目。首先, 侏罗系原油, 无论成熟度高低, 它们的 C_{19} 和 C_{20} 的含量普遍低于第三系原油。原因在于, 侏罗纪气候温湿, 松柏类植物不甚发育, 其树脂产量远不及气候高寒的第三纪, 致使油源岩有机质中树脂输入较少(估计少15%左右)。就第三系原油而言, 其碳数分布的代表值(图中六角形框线)是 $\text{C}_{14}+\text{C}_{15}=48\%$, $\text{C}_{16}=22\%$, $\text{C}_{19}+\text{C}_{20}=30\%$ 。图中013、015和017点以 $\text{C}_{19}+\text{C}_{20}$ 的高含量(45—51%)为特征, 这反映这些原油(茫崖坳陷北部第三系原油)的成烃母质中陆源输入更强。值得注意的是, 第三系成熟油(08)、高成熟凝析油(018)和未成熟凝析油(016), 相对于低熟油均表现为 $\text{C}_{19}+\text{C}_{20}$ 的低值(分别为10%和17%)。我们认为这两种低值的成因机理在本质上是不同的。未成熟油的低值是因树脂在未成熟演化阶段抗微生物侵蚀、分解的能力较强, 其成烃转化率很低的缘故。而在成熟和高成熟阶段, 树脂的成烃作用已经接近枯竭, 加上三环裂解为二环, 致使 $\text{C}_{19}+\text{C}_{20}$ 和比值 $\text{C}_{19}+\text{C}_{20}/\text{C}_{14}+\text{C}_{15}+\text{C}_{16}$ 都显著下降了。据此, 我们对树脂成烃机理提出了如图6所示的模式。该模式与树脂体的热动力学性质相符。

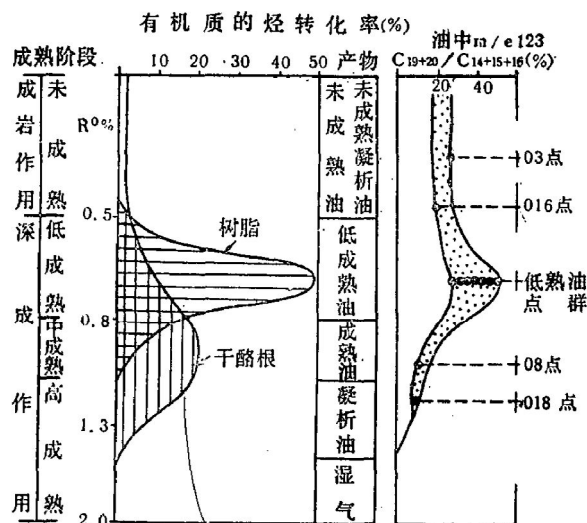


图6 树脂成烃演化模式

五、结 论

按m/e123质量色谱图对柴达木盆地第三系盐湖相油、岩中二环倍半萜烷和三环二萜烷的检测结果表明:

1. 盐湖相沉积中以补身烷为代表的二环倍半萜烷系列的组成有其自身的特点。其生源很可能主要与藿烷类和细菌活动产物有关。

2. 陆源树脂酸衍生物松香烷系列化合物($C_{19}-C_{20}$)的沉积输入量, 当湖水盐度小于1000ppm Cl^{-} 时, 与水质的盐度变化无关, 大于1000ppm Cl^{-} 时,

则随盐度的增长而下降, 且盐度越高下降速率越大。

3. 树脂酸衍生物在不同成熟度的原油中的富集程度不同, 而以低成熟石油中最高。这表明树脂成烃作用的基本特点。看来, 这是树脂抗微生物蚀变的能力较强, 而其活化能又低于一般干酪根的必然结果。

参 考 文 献

- [1] Philp, R. P., 1985, Fossil fuel biomarkers—Application and spectra. Elsevier, Amsterdam. Oxford. New York. Tokyo.
- [2] Johns, R. B.(edited), 1986, Biological markers in the sedimentary record. Elsevier, Amsterdam. Oxford. New York. Tokyo.
- [3] Bendoraitis, J. G., 1974, in Advances in Organic Geochemistry 1973, P. 209—224. Edition Technip, Paris.
- [4] Alexander, R. et al, 1983, J. C. S. Chem. Comm., P. 226—228.
- [5] Philp, R. P. et al, 1981 GCA, Vol. 45, P.1173—1180.
- [6] Aquino Neto, F.R. et al, 1983, in Advances in Organic Geochemistry 1981, P. 659—667. Wiley and sons, London.
- [7] Noble, R. et al, 1986, in Adv. in Org. Geochem 1985, P. 825—829.
- [8] Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982, AAPG Bull. Vol. 66, P. 775—788.
- [9] Shanmugam G., 1985, AAPG Bull. Vol. 69, No. 8, P. 1241—1254.
- [10] Pinder, A. R., 1960, 萜类化学。刘铸晋译, 1964, 科学出版社。

DISTRIBUTION OF DICYCLIC SESQUITERPANES AND SEDIMENTARY AND HYDROCARBON-GENERATING CHARACTERISTICS OF RESIN ACID DERIVATIVES IN SALINE-LAKE ENVIRONMENT

Huang Difan

Zhang Dajiang

Li Jinchao

Huang Xiaoming

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

Using GC/MS technique, the authors studied the dicyclic sesquiterpanes and resin acid-derived tricyclic diterpanes of the Tertiary saline-lake sediments and crude oils in the Qaidam Basin. It is considered that the dicyclic sesquiterpanes may mostly come from pentacyclic triterpanes and the products of bacteria activity; the input amount of resin derivatives was controlled by salinity of the lake water; hydrocarbon generation of resin acid took place in the early stage of thermal degradation of kerogen. So the hydrocarbon generated was enriched in low matured oil.

塔中巨型构造 1 号井有重大发现

据中国石油天然气总公司宣布和有关方面报道, 该公司在塔里木盆地塔克拉玛干大沙漠腹地塔中巨型构造上施工的塔中 1 井, 最近在 3576.6m 的奥陶系风化壳顶部试获高产油气流, 日产凝析油 576m³、天然气 36×10⁴m³, 这是继塔北沙参 2 井之后在塔里木盆地的又一重大发现, 是一个具有战略意义的重大突破, 它进一步确立了塔里木盆地作为我国油气勘探开发战略接替主战场的地位。

塔中巨型构造是我国最大的构造, 圈闭面积 8200km², 约为大庆长垣圈闭面积的 3 倍。塔中 1 井自今年五月五日开钻以来, 已连续发现油层厚 117m, 国内外有关人士正在密切注视着该井的新进展。

(党仁珊)