18a(H)-新藿烷及 17a(H)-重排藿烷类化合物的地球化学属性与应用

王春江^{①②} 傅家谟^① 盛国英^① 肖乾华^③ 李金有^③ 张亚丽^③ 朴明植^③

(①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, 广州 510640; ②石油大学地球科学系, 北京 102200;

③辽河石油勘探局勘探开发科学研究院, 盘锦 124000. Email: wangchj@www.bjpeu.edu.cn)

摘要 以下辽河西部凹陷原油为例, 探讨了 18 α (H)-新藿烷及 17 α (H)-重排藿烷类化合物的地球化学属性与应用意义. 新藿烷及重排藿烷类化合物相对丰度可用作判识原油成熟度的有效指标, 但需以源岩沉积-有机相相近为前提, 其有效应用范围为成熟~高成熟阶段. 新藿烷及重排藿烷参数同时具有成熟度和沉积-有机相双重地球化学属性, 故可作为油源对比和原油族群划分的有效参数. 沉积介质条件和粘土矿物对重排藿烷类前身物的形成和原始丰度具有重要控制作用. 原油中检出一新系列化合物, 初步研究认为其可能为另一重排藿烷型系列化合物, 其分布特征和地球化学属性与 17 α (H)-重排藿烷系列相近.

关键词 新藿烷 重排藿烷 成熟度 沉积-有机相

甲基重排类藿烷包括 18a(H)-17 α -甲基-22,29,30-三降新藿烷(Ts)、18 α (H)-17 α -甲基-30-降新藿烷(C₂₉Ts)和 17a(H)-15 α -甲基-重排藿烷. 其中, Ts 的化学结构在 20 世纪 70 年代初得到确认^[1, 2], 而 C₂₉Ts 和 C₃₀重排藿烷的结构直到 20 世纪 90 年代初才得到确定^[3]. Moldowan 等人^[3]在阿拉斯加 Prudhoe 湾原油中检出并初步确定存在 17 α (H)-C₃₀重排藿烷的 C₂₇~C₃₄假同系列, 并认为其与 Summons 等人^[4]检出于澳大利亚麦肯阿色盆地中元古界原油的所谓 Ts 假同系列化合物(C₂₉~C₃₄)是一致的. 显然, Ts 同系列中其他成员(C₃₀及以上者)的存在与否尚未可知. 关于重排藿烷类化合物的形成, 多认为与粘土矿物催化重排有关^[3, 5~7]. Ts 系列的前身物可能为里白烯和里白醇或 C₂₉藿烷类化合物, 而不是 C₃₅细菌藿烷多醇^[3]. Corbett 等人^[7]提出 17 α (H), 15 α (甲基)-重排藿烷是 C-15 位含有 α -羟基官能团的藿烷类通过重排作用形成的. 但细菌中尚未发现存在 C-15 和 C-16 位含有官能团的先质, 尽管其在某些丝状真菌和地衣中存在^[3]. Moldowan 等人^[5]认为所有重排类藿烷与 17 α (H)-藿烷都来源于细菌藿烷前身物, 其中, 17 α (H)-重排藿烷可能来源于细菌藿烷类通过 C-16 位异丙基氧化、 $\Delta^{15,16}$ 双键形成和成岩作用中 C-14 位甲基转移等过程所形成的藿-17(21)-烯中间产物. 另外, Kolaczowska 等人^[8]通过分子力学方法计算了各类藿烷的理论生成热, 使得新藿烷及重排藿烷相对丰度的成熟度意义得到了理论支持. 同时, 一些实例研究也支持了新藿烷及重排藿烷相对丰度作为成熟度参数的可行性^[9~11].

然而, 由于对新藿烷及重排藿烷地球化学属性的认识尚不明确, 致使其地球化学应用受到限制. 本文以下辽河西部凹陷第三系湖相原油为例, 对新藿烷及重排藿烷类化合物地球化学属性进行对比研究, 探讨其成熟度意义及沉积-有机相影响特征.

1 新藿烷和重排藿烷分布

原油样品采自下辽河西部凹陷, 主要为陆家和盘山低潜山带, 其次为曙古、杜古潜山及

曙 I~IV 区(表 1). 有关低潜山带原油、源岩及成藏地球化学特征已有详细研究¹⁾.

表 1 下辽河西部凹陷原油的藿烷类地球化学参数

油田 区带	样 品 号	RAHI	RAHDI-1 ^{a)}	RAHDI-2 ^{b)}	C ₃₁ 藿烷 22S / (22S+22R)	伽玛蜡烷/ C ₃₁ 藿 烷 (S+R)	Ts / (Ts+ Tm)	C ₂₉ Ts/(C ₂₉ Ts + C ₂₉ 藿烷)
陆 家 低 潜 山 带	S112	0.047	0.122	0.109	0.62	1.50	0.26	0.11
	S107	0.027	0.046	0.043	0.60	1.14	0.20	0.09
	Sg92	0.006	0	0	0.58	0.91	0.20	0.05
	S114	0.032	0.100	0.120	0.63	1.21	0.12	0.03
	S116	0.015	0.050	0.090	0.63	1.00	0.31	0.08
	S2-5-30	0.029	0.073	0.067	0.60	1.07	0.22	0.09
曙古 潜山	Sg101	0.041	0.092	0.086	0.60	1.15	0.25	0.11
	Sg113	0.042	0.093	0.091	0.58	1.29	0.23	0.08
I 至 IV 区	S4-6-7	0.026	0.066	0.073	0.62	0.93	0.34	0.12
	S3-4-001	0.028	0.071	0.082	0.59	1.04	0.26	0.10
	S1-38-44	0.039	0.083	0.072	0.58	1.41	0.26	0.16
	H618	0.012	0.022	0.048	0.60	1.42	0.20	0.03
盘 山 低 潜 山 带	S123	0.100	0.200	0.351	0.61	0.59	0.53	0.24
	S125	0.080	0.214	0.171	0.60	1.17	0.46	0.15
	S1253	0.089	0.200	0.455	0.65	2.45	0.56	0.21
	S1254	0.062	0.180	0.217	0.63	1.82	0.51	0.19
	S103-3	0.129	0.253	0.265	0.61	0.99	0.50	0.27
	S103	0.106	0.229	0.225	0.59	1.02	0.52	0.25
杜古 潜山	D126	0.030	0.078	0.071	0.61	0.97	0.45	0.18
	S2-9-09	0.024	0.078	0.113	0.62	1.17	0.37	0.16
齐古	Dg4	0.031	0.087	0.115	0.62	1.24	0.41	0.16
	Qg16	0.033	0.073	0.093	0.59	1.23	0.43	0.20
欢古	H612	0.082	0.161	0.185	0.61	0.33	0.62	0.29
冷家	L35	0.023	0.088	0.075	0.63	0.04	0.44	0.19

a) RAHDI-1 = C₃₀ 重排藿烷 D3/C₃₀ 藿烷; b) RAHDI-2 = C₃₂ 重排藿烷 D5/C₃₂ 藿烷(22S)

图 1 给出了该区原油中 17 α (H)-藿烷、18 α (H)-新藿烷及 17 α (H)-重排藿烷系列化合物的分布. 遵从 Moldowan 等人^[3]对藿烷类化合物的标记方法, 将 18 α (H)-新藿烷同系列化合物标记为 A; 将 17 α (H)-重排藿烷系列化合物标记为 B; 将 17 α (H)-藿烷系列化合物标记为 C. 另外, 将在本次研究中检出的可能的新的重排藿烷系列化合物标记为 D. 其鉴定特征简述如下:

- (1) 重排藿烷 D 系列化合物在保留时间上与 C₃₀ 重排藿烷 B 系列明显不同, 前者出峰位置明显偏前, 如 C₃₀ 重排藿烷 D3 在 17 α (H)-C₂₉ $\alpha\beta$ 藿烷之前, 而 C₃₀ 重排藿烷 B3 则位于 17 α (H)-C₂₉ $\alpha\beta$ 藿烷(以下简称为 C₂₉ 藿烷)与 C₂₉ $\beta\alpha$ 莫烷之间.
- (2) 可能存在重排藿烷 D3 的假同系列, 且类似于 17 α (H)-藿烷系列和 17 α (H)-重排藿烷系列的分布, 如图 1 所示, 碳数范围为 C₂₇~C₃₄(包括 C₂₈ 成员).
- (3) 重排藿烷 D 的质谱碎片分布特征不同于重排藿烷 B 化合物. 关于此类化合物结构的研究将另文报道, 此不赘述.

1) 王春江. 辽河盆地曙光-欢喜岭潜山带原油成因与成藏的地球化学. 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博士后研究报告, 1998

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-13-1366>

图1 原油中重排藿烷类化合物分布

色谱-质谱分析采用 Platform II 型 GC/MS 仪, DB1 型色谱柱; 色谱温程: 60°C (2 min), $8^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 120^{\circ}\text{C}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min} \rightarrow 320^{\circ}\text{C}$ (30 min)

(4) 从后面将要讨论的两个重排藿烷系列的相对丰度变化可以发现, 它们具有类同的地球化学属性.

2 新藿烷和重排藿烷的地球化学属性与应用

2.1 Ts 与 C_{29} Ts 的地球化学属性

Ts 和 C_{29} Ts 属同系列化合物, 有关前者的地球化学应用较多, 在源岩及有机相一致的前提下, 其相对丰度可用作评价原油成熟度的可靠指标^[12], 但对后者化学结构的认识较晚, 对其地球化学属性的了解也远不及前者. 图 2 展示了 C_{29} Ts/(C_{29} Ts+ C_{29} 藿烷)比值随 Ts/(Ts+Tm)参数的变化, 其良好的相关性表明控制 Ts 和 C_{29} Ts 形成演化的地球化学因素应是一致的.

首先考虑热成熟作用的影响. 已知 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 20S/(20S+20R)比值是反映原油成熟度的最好的分子地球化学参数之一, 其有效表征范围为未成熟~成熟阶段($R_o \leq 0.8\%$; 相应 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 20S/(20S+20R)比值为 ≤ 0.55)^[12,13]. 鉴于该区原油多处于此成熟度范围且 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 20S/(20S+20R)值为 0.30~0.46, 因此, 可以甾烷参数为标尺来考察上述新藿烷参数的变化. 图 3 所展示的新藿烷与甾烷成熟度参数的相关性都较差, 表明新藿烷参数除受成熟度影响外, 还与其他因素有关.

图 2 原油 Ts/(Ts+Tm)与 C_{29} Ts/(C_{29} Ts+ C_{29} 藿烷)比值相关图

图 3 Ts/(Ts+Tm)及 C_{29} Ts/(C_{29} Ts+ C_{29} 藿烷)值随 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 20S/(20S+20R)值的变化

前人研究表明, 新藿烷相对丰度受岩性^[5-8]、成岩条件包括 Eh-pH^[3]及生源影响^[3,7], 事实上, 这些因素可总括为沉积-有机相条件, 这是影响新藿烷相对丰度的第 2 方面的因素. 在图 3 中, Ts/(Ts+Tm)与 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 20S/(20S+20R)值的相关性显然存在两个明显可分的相关点群, 其中, 点群 B 由陆家低潜山带、曙光古潜山、斜坡带的曙 I~IV 区原油组成(表 1), 这些原油主要源于盘山洼陷和陈家洼陷的沙四段(E_{s4})富钙质页岩(湖湾静浅水亚相)层段, 而组成点群 A 的原油属于盘山低潜山带、齐古及杜古潜山, 主要源于盘山洼陷和清水洼陷沙四段半深湖相-深湖相深色泥页岩, 另外, 还包括典型沙三段生成的欢古潜山和冷家堡原油. 显然, 沉积-有机相对新藿烷相对丰度有明显影响.

2.2 重排藿烷的地球化学属性

重排藿烷 D 参数 C_{30} RAHDI-1 与 C_{32} RAHDI-2 呈现了良好的相关性, 如图 4 所示, 表明其作为假同系列存在的可能性. 同时, C_{30} RAHDI-1 与重排藿烷 B 系列参数 C_{30} RAHI 之间极

好的相关性也有有力地证明了两重排藿烷系列具有相同的地球化学属性。

同样,考察重排藿烷 D, B 参数与甾烷成熟度参数的关系(图 5), 可以发现, 在低成熟阶段 ($C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 值小于 0.36), 重排藿烷参数变化幅度较小, 但随着成熟度的增加, 其变化幅度增强。这可能表明, 重排藿烷类化合物相对丰度在成熟~高成熟阶段与热成熟作用更加密切。一些实例显然支持这一观点, 例如, 在对挪威大陆架哈尔滕斑肯地区成熟~高成熟原油或凝析油的成熟度评价中, C_{30} 重排藿烷/ $(C_{30}$ 重排藿烷 + C_{29} 降莫烷) 参数的应用是有效的^[14]。

图 4 原油 C_{30} RAHDI-1 与 C_{32} RAHDI-2 及与 C_{30} RAHI 参数的相关性

图 5 原油 C_{30} RAHI 及 C_{30} RAHDI-1 随 $C_{29}\alpha\alpha\alpha$ 甾烷 $20S/(20S+20R)$ 参数的变化

图 6 进一步表明, 重排藿烷参数与甾烷参数 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 之间存在更好的相关性, 说明其影响因素是相近的。后者被认为在一定程度上受源岩岩性(粘土催化性)的影响^[13]。

2.3 新藿烷与重排藿烷地球化学属性的差异

如前所述, T_s 系列的前身物可能为里白烯和里白醇或 C_{29} 藿类化合物, 而不是 C_{35} 细菌藿烷多醇^[3]。即新藿烷与重排藿烷的前身物属性存在差异。在下辽河西部凹陷原油中, $C_{29}Ts/(C_{29}Ts + C_{29}$ 藿烷) 及 $Ts/(Ts + Tm)$ 与重排藿烷参数的相关性都较差, 特别是在低成熟阶段其相关性不好(表 1, 图略)。源岩的情况也是如此, 例如, 一些未熟~低熟源岩具有一定丰度的新藿烷, 但重排藿烷相对丰度却极低。这可能指示其原始丰度受沉积-有机相的影响。另外, 由图 3, 5 和 6 可以发现, 新藿烷参数较重排藿烷参数与沉积有机相的关系更为密切, 而重排藿烷参数较新藿烷参数与成熟度的关系更加密切。

图 6 原油 C_{30} RAHI 及 C_{30} RAHDI-1 随 C_{29} 甾烷 $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 参数的变化

图 7 展示了挪威大陆架哈尔滕斑肯地区典型海相泥页岩所生成的成熟~高成熟原油(凝析油)中新藿烷参数与重排藿烷参数之间的相关性。可以看出, $Ts/(Ts + Tm)$ 与 C_{30} 重排藿烷/ $(C_{30}$

重排藿烷+C₂₉降莫烷)(以 RAHic 表示)的相关性较好,而 C₂₉Ts/(C₂₉Ts+C₂₉藿烷)与 RAHic 的相关性较差。Ts/(Ts+Tm)与 RAHic 结合应用,可有效地标定原油成熟度。

2.4 新藿烷与重排藿烷参数的地球化学应用

(i) 原油成熟度参数. 综合图 3, 5 和 7 的结果, 可以认为, 重排藿烷参数和 Ts/(Ts+Tm)参数不适于表征未成熟~低成熟原油成熟度, 但可作为成熟~高成熟阶段($R_o = 0.70\% \sim 1.4\%$)原油和源岩成熟度判识的有效参数。未来更多的实例研究, 特别是与镜质体反射率相关性研究, 可能建立起重排藿烷和 Ts/(Ts+Tm)的成熟度参数标尺。但在应用中必须考虑沉积-有机相的影响。沉积-有机相条件是沉积水介质性质、沉积矿物组成(岩

性)和生物有机质多因素的有机结合, 新藿烷和重排藿烷前身物的形成正是多因素综合作用的结果。几个新藿烷和重排藿烷含量颇高的实例可能突出地反映了这一作用特征: 巴布亚新几内亚原油^[3]、朝鲜安州盆地始新统煤系地层高蜡油^[15]、澳大利亚悉尼盆地二叠系煤系地层油苗和煤抽提物及库珀盆地二叠系煤系地层的卡尔摩那原油^[16]中含有异常高丰度的 C₃₀ 重排藿烷(m/z 191 质量色谱图为主峰或接近主峰), 同时, Ts 和 C₂₉Ts 也达到相当高的程度。有关成因解释中特别强调了沉积介质的氧化性, 即认为重排藿烷是细菌藿烷类前身物的 D 环经历了氧化作用(富含陆源有机质的氧化和亚氧化环境), 并在粘土介质酸性催化条件下发生重排而形成的^[12]。由于 D 环的氧化是在沉积阶段形成的, 因此, 可以说, 沉积环境的氧化性和粘土矿物酸性催化条件是重排藿烷类前身物形成及其原始丰度的主控因素。煤系地层中某些富有机质和粘土矿物的泥页岩可能就是在这种环境条件下形成的。朝鲜安州盆地地下第三系煤系地层^[15]和我国民和盆地侏罗系煤系地层生油特征^[17]有力地支持了上述观点。因此, 在应用新藿烷和重排藿烷参数时应注意此类特殊情况。

另外, 源岩岩性对新藿烷和重排藿烷的成岩转化有重要影响。有关烃源岩地球化学研究的众多实例(此不赘述)表明, 泥页岩及其原油中新藿烷和重排藿烷相对含量较高, 而在腐殖煤、碳酸盐岩及其原油中都相对低, 这在很大程度上证明岩性(粘土矿物含量)对新藿烷和重排藿烷的生成有直接影响。另外, 新藿烷和重排藿烷相对丰度在未熟~低熟阶段变化弱而在成熟~高成熟阶段显著增加的特征, 从另一角度说明其在生成机理上与粘土矿物催化作用有关, 因粘土矿物的催化性能从早成岩作用后期(相当于 $R_o = 0.50\%$)开始, 随蒙脱石向伊利石转化及温度升高而逐步增加。

(ii) 油源对比及原油族群划分参数. 由于重排藿烷和新藿烷参数同时具有沉积-有机相和成熟度双重地球化学属性, 因此, 其在油源对比、源岩沉积-有机相划分及原油族群划分等方面有良好应用。如本文图 3 所示, 用 Ts/(Ts+Tm)参数等可将陆家低潜山带原油同其他区块

图 7 挪威大陆架哈尔滕斑肯地区原油 Ts/(Ts+Tm) 及 C₂₉Ts/(C₂₉Ts+C₂₉藿烷)随 RAHic 参数的变化
数据引自文献[14]; RAHic = C₃₀重排藿烷/(C₃₀重排藿烷 + C₂₉降莫烷)

原油明显区分开来。

3 结论

(i) 沉积-有机相是影响新藿烷和重排藿烷类化合物相对丰度的重要因素之一。

(ii) 新藿烷及重排藿烷类参数作为有效成熟度指标的前提是源岩沉积-有机相相近;其有效应用范围主要为成熟~高成熟阶段。

(iii) 新藿烷及重排藿烷类化合物相对丰度同时具有成熟度和岩性双重地球化学属性,故可作为油源对比和原油族群划分的较好参数。

(iv) 下辽河西部凹陷原油中检出一新的系列化合物,初步研究认为其可能为另一系列重排藿烷类化合物,其分布特征和地球化学属性与重排藿烷 B 系列化合物相近。

致谢 本工作为辽河石油勘探局勘探处和中国科学院“九五”重大(KZ951-B1-412-02)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Whitehead E V. The structure of petroleum pentacyclanes. In: Tissot B, Biennier F, eds. *Advances in Organic Geochemistry* 1973. Paris: Editions Technip, 1974. 225~243
- 2 Smith G W. The crystal and molecular structure of 22,29,30-trisnorhopane II, $C_{27}H_{46}$. *Acta Cryst*, 1975, 31: 522~526
- 3 Moldowan J M, Fago F J, Carlson R M K, et al. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1991, 55: 3333~3353
- 4 Summons R E, Powell T G, Boreham C J. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1988, 52: 1757~1763
- 5 Seifert W K, Moldowan J M. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1978, 42: 77~95
- 6 Sieskind O, Joly G, Albrecht P. Simulation of the geochemical transformations of sterols: Superacid effect of clay minerals. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1979, 43: 1675~1679
- 7 Corbett R E, Smith R A. Lichens and fungi, Part IV: Dehydration rearrangements of 15-hydroxy-hopanes. *J Chem Soc*, 1969, C: 44~47
- 8 Kolaczowska E, Slougui N E, Watt D S, et al. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated, and rearranged 17 α - and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Org Geochem*, 1990, 16: 1033~1038
- 9 Fowler M G, Brooks P W. Organic geochemistry as an aid in the interpretation of the history of oil migration into different reservoirs at the Hibernia K-18 and Ben Nevis 1-45 wells, Jeanne d'Arc basin, offshore eastern Canada. *Org Geochem*, 1990, 16: 461~475
- 10 Horstad I, Larter S R, Dipvik H, et al. Degradation and maturity controls on oil field petroleum column heterogeneity in the Gullfaks Field, Norwegian North Sea. *Org Geochem*, 1990, 16: 497~510
- 11 Stoddart D P, Hall P B, Larter S R, 等. 挪威北海埃尔德菲斯克油田的油藏地球化学. 见: 王铁冠, 张枝焕译. 油藏地球化学. 北京: 石油工业出版社, 1997. 287~312
- 12 Peters K E, Moldowan J M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. New Jersey: Prentice Hall Inc, 1993. 114~116
- 13 Huang D F, Li J C, Zhang D J. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance. *Org Geochem*, 1990, 16: 521~529
- 14 Karlson D A, Nyland B, Flood B, 等. 挪威大陆架哈尔滕斑肯的石油地球化学. 见: 王铁冠, 张枝焕译. 油藏地球化学. 北京: 石油工业出版社, 1997. 225~285
- 15 罗斌杰, 王春江, 董成默, 等. 朝鲜安州盆地原油地球化学特征. *石油学报*, 1995, 26(4): 40~47
- 16 Philp R P, Gilbert T G. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Org Geochem*, 1986, 10: 73~84
- 17 王春江, 王有孝, 罗斌杰, 等. 民和盆地中下侏罗统煤-油页岩层系生油特征. *沉积学报*, 1997, 15(1): 60~64

(1999-12-01 收稿, 2000-03-01 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-13-1366>