

文章编号: 0379-1726(2002)02-0206-05

在陆相咸水沉积物中检出 Δ^5 -甾醇化合物 及其生源意义探索

王占生^{1,2}, 王培荣², 林壬子¹, 赵 红², 陈 奇², 何文祥²

(1. 石油大学(北京) 地球科学系, 北京 昌平 102249; 2. 江汉石油学院 分析测试研究中心, 湖北 荆州 434102)

摘 要: 利用 GC/MS 分析技术在塔 5 井、官 77 井和狮 23 井下第三系陆相咸水沉积物样品中检测到了丰富的 Δ^5 -甾醇类化合物, 并对其进行了定性研究, 鉴定出 19 个化合物, 碳数范围为 C_{23} — C_{31} , 丰度最高的化合物为 24-乙基胆甾-5-烯-3 β -醇, 占甾醇总量的 75% 左右。样品的母质类型及甾醇的分布特征表明, 样品中丰富的 C_{29} 甾醇可能主要来自于咸水环境中的某种藻类而非陆源物质。

关键词: Δ^5 -甾醇; 陆相沉积物; 藻类

中图分类号: P593

文献标识码: A

0 引 言

现代沉积物及未成熟烃源岩中各种甾醇类化合物的分布及其定性国外已有多篇报道^[1-3]。不同类型的藻和蓝细菌, 其主要甾醇的化学结构组成存在差异, 因此它们有可能被用作指示物源和环境的生物标志物^[2]。这方面的研究工作目前国内尚处于起步阶段, 作者在研究中国部分未熟烃源岩时, 发现塔 5 井、官 77 井和狮 23 井三个样品的抽提物中含有丰富的甾醇类化合物。本文将对其 Δ^5 -甾醇系列做较详细的定性研究, 在不同程度的定性水平上鉴定其甾醇类化合物, 并对它们的地球化学意义进行初步的讨论。

1 样品和实验

塔 5 井样品取自金湖凹陷阜二段, 为咸水沉积环境, R^o 为 0.49%, 抽提物中正构酸总量 3 981 $\mu\text{g/g}$, 全岩显微组成富含腐泥组的矿物沥青基质, 占有组成的 90.4%, 氢指数 I_H 达 316, 推测其有机质类型为 II₁ 型。黄骅凹陷官 77 井孔二段生油岩, 其沉

积环境为封闭湖盆, 原始沉积环境的还原性较强^[4], R^o 为 0.56%, 抽提物中正构酸总量 3 897.6 $\mu\text{g/g}$, 全岩显微组成中矿物沥青基质、藻类体分别占有组成的 84.6% 和 13.8%, I_H 高达 817, 推断其有机质类型为 I 型。柴达木盆地狮子沟地区狮 23 井下第三系样品全岩显微组成中腐泥组占有组成的 98%, R^o 为 0.85%, 抽提物中正构酸总量为 1 653.1 $\mu\text{g/g}$, 其古沉积环境水体盐度较高, 为较强还原性环境^[5]。

岩样经粉碎后用 $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH}(2:1)$ 抽提, 抽提物经脱沥青质后用 KOH 甲醇溶液皂化, 再用 CH_2Cl_2 萃取脱去酸性组分, 中性组分用中性氧化铝柱, 分别用正己烷、正己烷:二氯甲烷(1:1)和三氯甲烷:乙醇(1:1)洗脱出饱和烃、芳烃和中性非烃馏分, 中性非烃用 BSTFA [N, O-二(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺] + 1% TMCS (三甲基氯硅烷) 衍生化后进行 GC/MS 分析, 并加入内标 $C_{20}-1$ -烯进行定量。

仪器条件为: HP 6890 GC/5973 MSD 台式气质仪, 配 HP-5MS 色谱柱(长 30.0 m, 内径 0.25 mm, 液膜厚 0.25 μm), 升温程序为: 初温 100 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min, 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300 $^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min, 氮气作载气。MS 条件: E1 70 eV, 扫描范围 m/z 50~550。

收稿日期: 2001-04-02; 接受日期: 2001-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(49672128); 石油、天然气集团公司基金(95-31-01-02)

作者简介: 王占生(1967-), 男, 博士研究生、讲师, 环境地球化学与应用地球化学专业。

1) 廖前进, 于俊利, 等, 黄骅凹陷未熟油低熟油成藏条件及勘探目标评价, 1998。

2) 彭德华, 周凤英, 等, 柴达木盆地第三系未熟-低熟石油的地球化学特征、形成环境和成藏条件研究, 1999。

2 化合物定性

三个样品经 BSTFA 衍生化后中性非烃馏分的 GC/MS 总离子流和 m/z 129 质量色谱图如图 1 所示。甾醇系列化合物的质谱见图 2。由图 1 和图 2 可见, Δ^5 -甾醇系列化合物具有一个共同的特点, 即 m/z 129 峰强度很高或是基峰, 它是因 5 碳位存在烯键引发的 β 断裂而产生的碎片。

与此同时, M-129 碎片强度也很高 (见图 2), 这是 Δ^5 -甾醇系列质谱图一个重要的特征^[3]。3 碳位上的一 OH 因衍生化而生成的三甲硅醚键 TMSiO— (简称 TMS) 也很容易断裂而形成 M-90 碎片, 它与 M-15, M-105 都是 Δ^5 -甾醇系列质谱图中丰度较高的 3 个碎片峰 (图 2)。此外, 甾醇的侧链 (SC) 很易断裂, 所以, m/z 255 也是一个特征碎片, 它是因侧链和三甲基硅醚键断裂而产生的碎片。另一特征碎片 m/z 213, 则可能是 D 环开裂后而产生的, 即 M-90-C₃H₆-SC。

通过与文献[1~3]发表的甾醇类化合物的质谱图和相对保留位置进行对比, 并用 Wiley 275 谱库检索, 在本样品中共鉴定出 19 个甾醇类化合物, 列

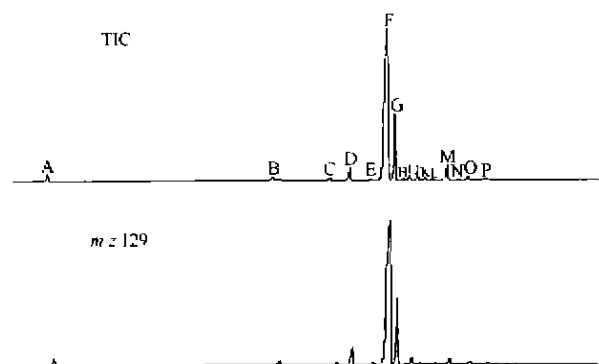


图 1 塔 5 井 E₆₁ 烃源岩 GC/MS 总离子流和 m/z 129 质量色谱图

Fig. 1 TIC and m/z 129 chromatogram of non-hydrocarbons of source rock from Ta 5 well
峰号 A~P 的定性见表 1。

The identification of A~P peaks is shown in Table 1.

于表 1。其中有 3 个化合物未查到文献或谱库资料, 是据质谱图推测定性的。化合物 A 的质谱图见图 2a, 其分子离子峰 (M^+) 为 m/z 402, 说明它可能是具 23 个碳、1 个烯键的甾烯醇 (TMS)。质谱图中 m/z 129、273 (M-129) 丰度很高, 具 255 [M-90-57 (侧链)], 213 (M-90-50-C₃H₆) 特征碎片, 反映它可能在碳 5 位上具一烯键, m/z 297 (M-90-15),

表 1 甾醇(三甲基硅醚)的定性及质谱特征

Table 1 Identification and characteristics of sterols

峰号	化合物名称	碳数	相对分子质量	特征碎片离子 m/z	鉴定依据
A	C ₂₃ , 甾-5-烯-3 β -醇(TMS)	23	402	129, 373, 312, 297, 387, 213, 255	a
B	胆甾-5-烯-3 β -醇(TMS)	27	458	129, 329, 368, 353, 443, 213, 255	[1, 3]
B'	24-甲基胆甾-二烯-3 β -醇(TMS)	28	470	129, 341, 380, 465, 365, 255	[1, 3]
C	24-甲基胆甾-5-烯-3 β -醇(TMS)	28	472	129, 343, 382, 367, 213, 255	[1, 3]
D	23, 24-二甲基-5 α (H)-胆甾-22-烯-3 β -醇(TMS)	29	486	257, 345, 374, 471	[1, 3]
	24-乙基胆甾-5, 22-二烯-3 β -醇(TMS)*	29	484	129, 355, 394, 379, 469, 213, 255	
E	C ₂₉ , 胆甾-二烯醇(TMS)	29	484	129, 355, 394, 379, 469	[1, 3]
F	23, 24-二甲基-5 α (H)-胆甾-3 β -醇(TMS)	29	488	473, 129, 357, 396, 471	[1, 3]
	24-乙基胆甾-5-烯-3 β -醇(TMS)*	29	486		
G	24-乙基胆甾-5, 24(28)Z-二烯-3 β -醇(TMS)*	29	484	129, 355, 281, 296, 386, 469	[1, 3]
H	24-乙基-胆甾-二烯醇(TMS)	29	484	129, 469	[1, 3]
I	24-甲基胆甾-5-烯-3 β -醇(TMS)	27	472	129, 343, 382, 367, 416, 457, 213, 255	N
J	24-乙基-5 α (H)-胆甾-7-烯-3 β -醇(TMS)	29	486	75, 213, 229, 255, 275, 345, 381, 396, 471	[1, 3]
K	24-乙基胆甾-二烯醇(TMS)	29	484	75, 129, 469, 213	[1, 3]
L	C ₃₁ , 胆甾-二烯醇(TMS)	31	512	129, 385, 407, 422, 497, 213, 255	a
M	C ₃₁ , 胆甾-二烯醇(TMS)	31	512	73, 379, 407, 422, 497	a
N	24-乙基胆甾-4-烯-3-酮	29	412	124, 229, 289, 397, 412	N
O	C ₃₀ , 胆甾-二烯醇(TMS)	30	498	129, 483	[1, 3]
P	C ₃₀ , 胆甾烯醇(TMS)	30	500	129, 410, 485	[1, 3]

注: 化合物名称带*者表示该化合物含量占优势。鉴定依据栏中: a. 依据质谱图推测定性; [1, 3]. 对照文献[1, 3]推测定性; N. 检索 Wiley 275 谱库推测定性。

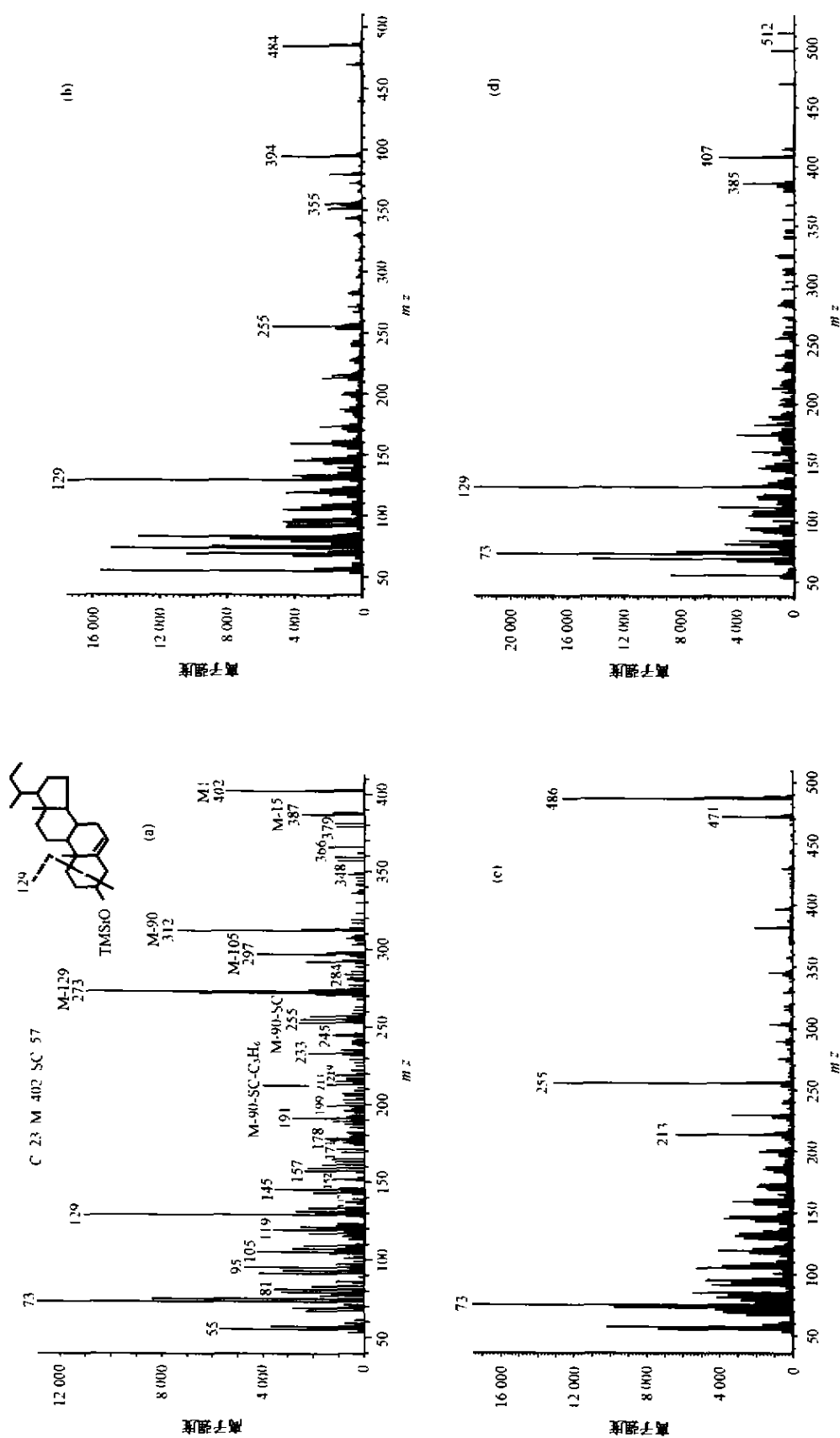


图 2 甾醇系列化合物质谱特征

Fig. 2 Mass spectra of different sterols

a, b, c and d 分别对应表 1 中的化合物 A, D, J 和 I。

a, b, c and d refer to the compounds A, D, J and I in Table 1, respectively.

312(M-90)为醇类化合物经 BSTFA 衍生化后应有的特征碎片,其谱图特征与胆甾-5-烯-3 β -醇(TMS)相似,仅分子离子峰相差 m/z 56,因此推测该化合物可能是 C_{23} 甾-5-烯-3 β -醇(TMS)。化合物 L 的质谱图见图 2d,其分子离子峰为 m/z 512,比 m/z 484 多 28,因此,它可能是具 31 个碳的胆甾-二烯-醇(TMS)。

Volkman^[1]报道在 F 峰位处可能有 3 种化合物共逸出,即 23、24-二甲基-5 α -胆甾-3 β -醇、24-乙基-胆甾-5-烯-3 β -醇和 24-乙基-胆甾-5,24(28)E-二烯-3 β -醇,其 TMS 化合物的相对分子质量分别为 488、486 和 484。现质谱图上 m/z 486 及其相应的特征碎片峰丰度很高,并有微量的 m/z 488, m/z 484 未检测到,说明本样品 F 峰主要成分为 24-乙基-胆甾-5-烯-3 β -醇混有少量 23、24-二甲基-5 α -胆甾-3 β -醇。在 G 峰位处也可能有 3 种化合物共逸出^[1],现质谱图丰度最高的分子离子峰为 m/z 484,并有微量 m/z 486,故推测它也是两种化合物 24-乙基-胆甾-5,24(28)Z-二烯-3 β -醇和 24-乙基-5 α -胆甾-24(28)烯-3 β -醇相混,以前者为主。化合物 I 分子离子峰为 m/z 472,经用 Wiley 275 谱库检索为 24-甲基-胆甾-5-烯-3 β -醇,反映标准谱图和被检索谱图吻合程度的纯度为 99%。化合物 J 的质谱图见图 2c,分子离子峰为 m/z 486,基峰为 m/z 75, m/z 255、 m/z 213、 m/z 229 丰度很高,与 Kondo *et al.*^[3]报道的 24-乙基-5 α (H)-胆甾-7-烯-3 β -醇(TMS)的质谱图吻合甚好,其保留时间也在 24-乙基-胆甾-5,24(28)-二烯-3 β -醇(TMS)之后,故推测它为 24-乙基 5 α (H)-胆甾-7-烯-3 β -醇(TMS)。

3 讨论

虽然 C_{23} 甾-5-烯-3 β -醇及 C_{30} 、 C_{31} 甾烯醇的生源目前尚不确切,但它们的检出至少为短侧链甾烷存在独自的生源及研究 C_{30} 、 C_{31} 甾烷的生源^[4,5]提供了一个重要的依据。

本研究样品中甾醇含量很高,每克烃源岩中甾醇含量达 5.8~12.4 mg,它们均为咸水环境的沉积物,其甾醇的分布很相似, C_{29} 的甾醇占绝对优势。丰度最高的为 24-乙基胆甾-5-烯-3 β -醇,占甾醇总量的 75% 左右。本样品存在 $C_{29}\Delta^{5,22}$,据 Volkman *et al.*^[2]报道, $C_{29}\Delta^{5,22}$ 出现在金藻类(*Chrysophyceae*)和定鞭藻纲(*Haptophyceae*),故推测本样品沉积有机物

中含有少量的该类藻,这有待进一步研究证实。此外,本研究样品的有机质类型为 I—II 型,其母源可能以藻类为主而不是高等植物为主,所以样品中 C_{29} 甾醇占绝对优势,可能为 Peters *et al.*^[6]所指出的 C_{29} 甾醇作为陆源标志物的可靠性值得怀疑的认识提供了又一个实例。在我国咸水沉积环境下沉积的烃源岩中 C_{29} 甾烷不一定都来自陆源高等植物。

4 结论

在我国下第三系陆相咸水沉积物中检出丰富的 Δ^5 等甾烯醇类化合物,在不同程度的定性水平上鉴定出 19 个化合物。

C_{23} 甾-5-烯-3 β -醇的检出为短侧链甾烷可能存在独立的生源物质提供了依据。

本研究陆相咸水沉积物中的 C_{29} 甾烷可能主要源自藻类。

本研究得到国家自然科学基金项目(49672128)和石油、天然气集团公司“九五”科技攻关项目《中国未熟-低熟石油成因机制、成藏条件与资源预测》(95-31-01-02)的资助。

参考文献(References):

- [1] Volkman J K. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter [J]. *Org Geochem*, 1986, 9(2): 83~99.
- [2] Volkman J K, Barrett S M, Blackburn S I, *et al.* Microalgal biomarkers: A review of recent research developments [J]. *Org Geochem*, 1998, 29(5~7): 1163~1179.
- [3] Kondo H, Ishiwatan R, Yamamoto S. Sterols in recent marine sediments II: GC/MS analysis of 4-demethyl sterols [J]. *Nagasaki Daigaku Kyoikagakubu Shizen Kankyu Hokoku*, 1991, 45: 27~47 (in Japanese with English abstract).
- [4] 王占生. 中国典型未熟-低熟原油及未熟烃源岩中含氧非烃地球化学研究[D]. 荆州: 江汉石油学院, 1998.
Wang Zhan-sheng. Study on oxygen-containing non-hydrocarbons in typical immature oils and Source rocks of China [D]. Jingzhou: Jiangnan Petroleum Institute, 1998 (in Chinese with English abstract).
- [5] 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. 1~182.
Wang Pei-rong. Collection of Mass Chromatograph of Biomarker [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1993. 1~182 (in Chinese).
- [6] Peters K E, Moldovan J M. 生物标记化合物指南[M]. 姜乃煌, 张水昌, 林永汉, 等译. 北京: 石油工业出版社, 1995. 131 (in Chinese).
Peters K E, Moldovan J M. The Biomarker Guide [M]. Jiang Nai-huang, Zhang Shui-chang, Lin Yong-han, *et al.* Beijing: Petroleum Industry Press, 1995. 131 (in Chinese).

Identification and significance of Δ^5 -sterols in salty terrestrial sediments

WANG Zhan-sheng^{1,2}, WANG Pei-rong², LIN Ren-zi¹, ZHAO Hong², CHEN Qi², HE Wen-xiang²

(1. Department of Geosciences, Petroleum University of China, Changping, Beijing 102249, China; 2. Analysis and Research Center, Jiangnan Petroleum University, Jingzhou 434102, China)

Abstract: Non-hydrocarbon fractions of three Palaeogene salty terrestrial sediments from the Ta 5, Guan 77 and Shi 23 wells are analyzed by gas chromatography/mass spectrum, respectively and abundant sterols, up to 5.8 ~ 12.4 mg/g in extracts are found. The results of GC/MS show that the majority of this kind of compound is Δ^5 -sterol, whose abundant ion is m/z 129 in its mass spectrum. Nineteen compounds of this series have been identified in accordance with literature and mass spectrum characteristic of the compounds. The carbon number of these compounds is from C₂₃ to C₃₁, while the most abundant is 24-ethylcholest-5-en-3 β -ol (up to 75% among this series). Both the distinctive distribution of the sterols and the type of matrix suggest that abundant sterols in these samples may be from the algae lived in salty water other than high plants.

Key words: Δ^5 -sterol; terrestrial sediment; alga