

# 准噶尔盆地生油岩中的氨基酸

阎佐鹏 周中毅

(中国科学院地球化学研究所)

氨基酸是地球上一切生物体的普通成分,是构成蛋白质的基本单元,蛋白质一般由廿多种氨基酸组成。每年在地球上产生巨大数量的生物,它们死亡后经过生物化学作用和长期的地质历史变迁过程,使之氨基酸广布于土壤、沉积物、岩石、尘埃和天然水中,这些分布说明了氨基酸在地质体中是一类较稳定的化合物<sup>[2]</sup>。地质体中除了蛋白氨基酸外还有经过化学成岩作用由蛋白氨基酸转化来的非蛋白氨基酸<sup>[1]</sup>,从氨基酸地球化学角度而言,非蛋白氨基酸的分布研究也是很有意义的。

目前多数人认为石油的原始物质主要是来源于富含脂类和蛋白质的微体动物和低等植物(主要是藻类)<sup>[7]</sup>。因此,研究生油岩中氨基酸的分布、类型特征以及氨基酸与有机碳比值等因素,将有助于认识生油过程,了解生油层的性质。

准噶尔盆地的生油层主要是石炭系、二叠系,它们的年代较老,成岩作用变化较大,我们研究了十块岩样,鉴定了每个岩样中十七种蛋白氨基酸的定量分布,所提供的数据对于认识生油层性质提供了有益的资料。

## 一、标本产状

准噶尔盆地的主要生油层是石炭系和二叠系,其它的生油层还有三叠系、侏罗系和下第三系。本文所研究的标本地质产状及其有机质性质均列在表1中。

表1 准噶尔盆地生油岩标本

油号	岩性	层位	产地	有机酸(%)	干酪根类型	R°(%)	氨基酸 $\mu\text{g}/$ 有机碳g
S-45	油页岩	Pe <sup>1</sup>	乌鲁木齐地下坑道	16.17	I	0.54	39.39
S-83	灰黑色页岩	C—P	拐148井 3225米	0.81	I—II	1.15	227.1
S-137	黑色页岩	C <sub>3</sub> —P	风3井 3153米	0.30	II	0.91	883.8
S-141	凝灰质白云质页岩	C <sub>3</sub> —P	风6井 3531米	1.82	I	1.12	209.3
S-154	灰黑色粉砂质页岩	P <sub>2</sub>	彩1井 1470米	0.48	II	1.22	489.6
S-160	灰色页岩	P <sub>1+2</sub>	沙1井 1710米	0.77	II	1.32	219.5
S-164	钙质页岩	C <sub>2</sub>	哈山地表	1.37	I(?)	2.48	64.16
S-227	灰黑泥岩	J <sub>2</sub> <sup>2</sup>	艾1井 2211米	0.92	I	0.36	61.7
S-229	灰黑泥岩	J <sub>3</sub> <sup>2</sup>	风1井 2829米	0.36	I	0.58	187.2
S-238	凝灰质页岩	C <sub>3</sub> —P	风5井 3154米	0.37		0.85	183.7

所研究的十个标本中有八个是来自石炭系、二叠系。其中S—45油页岩是著名的乌鲁木齐市郊妖魔山油页岩，其厚度可达200多米。油页岩中的有机质类型偏向为腐泥型，富含氢而较贫氧，具有很高的产烃能力，每吨油页岩可产烃类74公斤，尚处于低成熟阶段，镜质组( $R^\circ$ )为0.54。它是在略咸化的湖泊中沉积形成，夹有少量白云质灰岩的透镜体以及含有较多的黄铁矿，其沉积地球化学环境为还原性；S—141是来自风6井的风成城组，层位尚未最后确定，可能是上石炭系或二叠系，是克拉玛依油田的重要油源层之一，产烃能力很高，每吨生油岩可产烃类9公斤，正处于生油高峰期。据刘敬奎等人<sup>[8]</sup>的研究，这一生油层（也是储油层）的沉积环境为泻湖相或封闭的陆表浅海相，盐度较高，还原环境。

含粉砂质黑色页岩的S—83及S—137，虽然也是石炭系或二叠系，但它们有机质类型以腐殖型为主，产烃能力很低。来自准噶尔盆地东郊五采湾地区的S—154、S—160均属于较差的生油岩，它们产烃能力低，成熟度偏高，已进入生油末期。

S—164是过成熟的生油岩， $R^\circ$ 达2.48。从显微镜下观察，它所含的有机质颗粒是混合型的，既含腐泥型的有机质及固体沥青，也含有植物碎片。

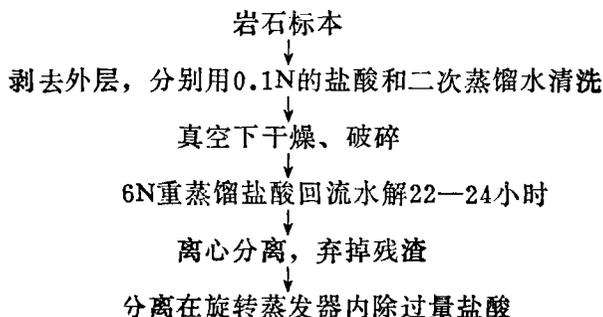
为了对比，从艾参一井采集了侏罗系及二叠系岩样，它们的有机质分别为Ⅲ型和Ⅰ型，都是在陆相湖泊中沉积的，其有机质主要是来自陆地。

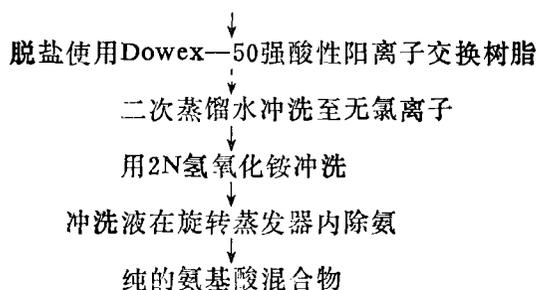
## 二、分析方法

地质体中氨基酸以两种形式存在，一种是游离的，一种是结合的。所谓结合的是经水解后才能释放出来的哪些氨基酸，地质体中大部是结合的氨基酸。本项研究中所鉴定的氨基酸是两种氨基酸的总和。

研究地质体中氨基酸要注意选择样本，采样要取其内部，防止外界的污染，对样本的包装运输过程也要注意污染问题，这是因为氨基酸是一种无处不有的化合物，易于受到污染，不严格的防止污染会产生错误的结果。同样，污染不仅来自外界，分析操作过程和试剂都会带来污染。因此，在分析过程中所用的一切玻璃器皿要在洗液中浸泡廿四小时，然后分别用自来水、蒸馏水冲洗，外购的试剂也都要纯化。

目前国内外分离和鉴定地质体中氨基酸的方法<sup>[9]</sup>，通常分两个步骤，首先将氨基酸从样本中分离出来，然后将氨基酸混合物进行鉴定。我们把分离鉴定地质体中氨基酸的流程归纳如下：





将分离出来的氨基酸混合物定容后，使用日本日立836—50型氨基酸自动分析仪进行定量鉴定。

### 三、结果与讨论

目前国内外常使用二种方法鉴定从地质体中分离出来的氨基酸。一种是气液色谱法<sup>(10)(11)</sup>，该法可以同时鉴定蛋白氨基酸、非蛋白氨基酸（包括对映体的分离和鉴定）；另一种是氨基酸自动分析法，它只能鉴定蛋白氨基酸（地质体中主要是蛋白氨基酸）<sup>2</sup>我们使用后一种方法定量的鉴定了上述标本中的17种氨基酸，其定量分布结果列于表中。

表 2 准噶尔盆地生油岩中蛋白氨基酸

编 号	氨 基 酸 含 量 (微 克)							
	天门氨酸	苏氨酸	丝氨酸	谷氨酸	甘氨酸	丙氨酸	胱氨酸	缬氨酸
S-45	痕 量	0.421	1.25	0	0.606	0.535	0	0.457
S-83	0.157	0.0825	0.239	0.331	0.332	0.117	0	0.125
S-127	0.193	0.130	0.30	0.631	0.328	0.184	0	0.176
S-141	0.424	0.162	0.42	0.648	0.768	0.294	0	0.19
S-154	0.146	0.0812	0.234	0.464	0.280	0.130	0.0298	0.123
S-160	0.0247	0.0737	0.36	0.155	0.278	0.179	0	0.113
S-164	0.0282	0.0228	0.0792	0.241	0.126	0.058	0	0.0936
S-227	0.0258	0	0	0.09	0.0948	0	0.130	0
S-229	0.0468	0	0	0.15	0.143	0	0.0357	0.0448
S-238	0.0342	0	0	0.15	0.134	0	0.0398	0.0404

准噶尔盆地生油岩中蛋白氨基酸的鉴定结果表明，这十块标本中均有氨基酸存在，这是动植物蛋白质中的有机质输入生油层的证据。同时，优质生油层中氨基酸含量较高，例如：S—45和S—141两块标本分别含量为6.37 $\mu\text{g/g}$ 和3.81 $\mu\text{g/g}$ 。过成熟生油岩及侏罗系、三叠系较差的生油岩氨基酸含量较低。过去有人认为，凡是好的生油层氨基酸含量均较高，但氨基酸与有机碳的比值却较低。根据我们分析和对比，好的生油层不但氨基酸含量较高，同时氨基酸/有机碳比值亦较高；较差的生油层（如S—227、S—229及S—238）不但氨基酸含量较低，其比值也较低。鉴此，我们认为可应用岩石中氨基酸的含量及氨基酸/有机碳的比值作为生油评价的参考指标之一。

续表 2

氨基酸含量 (微克)									
甲硫氨酸	异亮氨酸	亮氨酸	酪氨酸	苯丙氨酸	赖氨酸	组氨酸	精氨酸	脯氨酸	总量
0.578	0.145	0.681	0.261	0.377	0.437	0.228	0.073	0.323	6.37
0.442	0.0837	0.132	0.0234	0.0673	0.0674	0.042	0	0	1.84
0.0548	0.136	0.25	0.0152	0.0868	0.105	0.0269	0	0	2.56
0.058	0.146	0.236	0.106	0.121	0.08	0.0272	0	0.0106	3.81
0.476	0.108	0.196	0.255	0.108	0.911	0.0244	0	0.0398	2.36
痕量	0.725	0.104	0.0482	0.0711	0.0505	0.0694	0.0138	0.0548	1.66
0.0318	0.532	0.0876	9	0.050	痕量	0	0	0	0.879
0.072	0.023	0.0384	0	0.0848	”	0	0	0	0.556
痕量	0.0226	0.0358	0	0.168	0.0118	痕量	0	0	0.674
0.0828	0.0394	0.048	0	0.0844	0.0244	0	0	0	0.679

从表1所列干酪根类型与表2中氨基酸总量来看，它们之间具有一定的相关性，即 I 型干酪根 S—45、S—141 氨基酸总量高于 II、III 型干酪根。笔者研究了几块煤样本也得类似的结果，即具有 I 型干酪根的沥青和孢子暗煤标本中氨基酸总量高于具有 III 型干酪根的镜煤。

表3列出了准噶尔盆地生油岩样本中个别氨基酸重量百分比。表中十块标本中只有 S—45、S—141、S—154 和 S—160 含有脯氨酸，其中 S—45 和 S—141 属优质生油岩，I 型干酪根。对照表1可以看出，具有 I 型干酪根性质的沥青和孢子暗煤也都含有脯氨酸，属于 III 型干酪根的镜煤却不含脯氨酸。由此看来脯氨酸的存在与良好的生油岩和干酪根类型具有一定的相关性。由于我们研究的标本数量较少，尚不能就此得到明确的结论，有待今后深入的研究。至于 S—154 和 S—160 虽都是 III 型干酪根也含有少量的脯氨酸其原

表 3 准噶尔盆地生油标本中蛋白氨基酸的重量百分比 (%)

编 号	蛋白氨基酸种类																
	天门氨酸	苏氨酸	丝氨酸	谷氨酸	甘氨酸	丙氨酸	缬氨酸	胱氨酸	甲硫氨酸	异亮氨酸	亮氨酸	酪氨酸	苯丙氨酸	赖氨酸	组氨酸	精氨酸	脯氨酸
S-45	—	6.5	19.6	—	9.5	8.4	7.2	—	9.1	2.2	10.7	4.1	5.9	6.9	3.6	1.1	5.0
S-83	8.5	4.6	12.9	18.0	18.0	6.4	6.8	—	2.4	4.5	7.1	1.3	3.7	3.7	2.3	—	—
S-137	7.5	5.0	11.7	24.6	12.8	7.1	6.9	—	2.1	5.3	9.8	0.6	3.4	4.1	1.0	—	—
S-141	11.1	4.3	11.0	17.0	20.1	7.7	5.0	—	1.5	3.8	6.1	2.8	3.1	2.0	0.7	—	3.3
S-154	6.1	3.4	9.9	19.6	11.9	5.5	5.2	1.2	2.0	4.6	8.3	9.5	4.6	3.9	0.9	—	1.7
S-160	1.5	4.4	21.6	9.3	16.7	10.8	6.8	—	—	4.7	6.3	2.9	4.3	3.0	4.1	8.3	3.3
S-164	3.2	2.6	9.0	27.4	14.3	6.6	10.6	—	3.6	6.1	10.0	—	5.7	—	—	—	—
S-227	4.6	—	—	16.2	17.0	—	—	23.4	12.9	4.1	6.4	—	15.3	—	—	—	—
S-229	6.9	—	—	22.3	21.2	—	6.6	5.3	—	3.4	5.3	—	24.9	1.8	—	—	—
S-238	5.0	—	—	22.4	19.7	—	5.9	5.9	12.1	5.8	7.1	—	12.4	3.6	—	—	—

因何在，我们目前不能解释。但至少我们可以初步认为脯氨酸是原始有机质中富含类脂化合物的标志。另外，从表3中可以看出，陆相湖泊沉积的有机质主要来源于陆地的S—227，S—229和S—238标本中，苯丙氨酸含量均超过10%，说明较差的生油岩苯丙氨酸含量较高。我们所以关注这两种氨基酸是由于它们在地质体中都是较稳定的氨基酸。

通常按照氨基酸分子中所含氨基和羧基的数目把氨基酸划分为中性氨基酸（氨基与羧基数目相等），酸性氨基酸（氨基少于羧基），碱性氨基酸（氨基多于羧基）三种类型。表4中列入了三类氨基酸的重量百分比分布；表5归纳了R.J.Morris研究海洋沉积物中氨基酸重量百分组成<sup>[12]</sup>。

表4 准噶尔盆地生油岩中中性、酸性和碱性氨基酸的重量百分比分布\*

编号	中性		酸性		碱性	
	含量 $\mu\text{g/g} \%$		含量 $\mu\text{g/g} \%$		含量 $\mu\text{g/g} \%$	
S-45	5.695	84.6	痕量	—	1.035	15.4
S-83	1.283	68.7	0.488	26.5	0.109	3.8
S-137	1.362	53.2	0.824	32.1	0.374	14.7
S-141	2.386	82.6	1.072	28.1	0.352	9.3
S-154	1.834	69.2	0.61	25.8	0.116	5.0
S-160	1.343	80.9	0.183	11.0	0.134	8.1
S-164	0.610	69.3	0.269	29.7	痕量	/
S-227		79.1	8.115	20.9	”	/
S-229	0.465	67.6	0.197	29.2	0.0118	3.2
S-238	0.468	68.9	0.186	27.3	0.0244	3.8
平均		70.5		22.9		6.33

\* 酸性氨基酸：天门氨酸、谷氨酸。碱性氨基酸：赖氨酸、组氨酸和精氨酸。余者为中性氨基酸。

表5 现代海洋沉积物与浮游生物中，中性、酸性和碱性氨基酸重量百分比分布<sup>[14]</sup>

现代海洋沉积物*			浮游生物		
中性	酸性	碱性	中性	酸性	碱性
52.6	2.69	44.7	57.9	22.2	19.9

\* 三个标本平均值，标本系非洲西北大陆斜坡现代沉积物（<1000—8000年）。

另外，笔者近期研究了具有I型干酪根性质的树脂煤和孢子暗煤，三类氨基酸的比例分别为：中性89.1%、酸性4.3%，碱性6.6%。从表5煤及准噶尔盆地生油岩中三类氨基酸重量百分比将发现，来源于基本相同的低等生物、经不同的地球化学环境和成岩作用，三类氨基酸的比例发生了很大的变化，如表6。

表6 氨基酸类型 %

样品	中性	酸性	碱性
浮游生物	57.9	22.2	19.9
生油岩	71.0	21.7	6.9
煤（腐泥型）	89.1	4.3	6.6

从表6中看出低等生物向成油方向转化时则碱性和酸性氨基酸都相对减少,中性氨基酸比例相对增大,由此可见利用三类氨基酸的比例关系可以用来判别原始有机质的转化方向。

通过本项研究,可以初步认为:生油岩中氨基酸含量较高,有可能利用沉积岩中脯氨酸和苯丙氨酸含量判别岩石干酪根类型;应用三类氨基酸在岩石中的百分含量,可以查明地质体中原始有机质向煤或向石油的转化方向问题。

由于岩石中氨基酸在地质历史中经过非常复杂的演化,影响因素较多,目前难以得到更明确的生油评价结论。随着进一步的研究将有更多的资料和数据,我们深信,氨基酸和有机质的生油作用将逐渐被探明。

本文氨基酸定量鉴定由中国科学院成都生物所使用日本日立835—50型氨基酸自动分析仪分析,仅此感谢。

(收稿日期:1985年2月2日)

### 参 考 文 献

- [1] K.A.Krenvolden, 1975, Annual Review of Earth and Planetary Sciences, Vol.3, P.183—212.
- [2] P.E.Hare in "Organic Geochemistry" Edited by G.F.glipton and M.T.J.-Murqhy.1969, 438—463.
- [3] R.M.Lemmon, 1970, Chemical Reviews, Vol.70, No.1, P.95—109.
- [4] C.W.Gehrke et al.  
J.Chromatograph 59 (1971) P.305—319.
- [5] I.L.Bada, Interdisciplinaly Science, Vol.7 (1982) No.1, P.30—46.
- [6] 李任伟等,地质科学,第2期,1983年。
- [7] 中国科学院地球化学研究所有机地球化学与沉积学研究室编著,有机地球化学,科学出版社,1982年。
- [8] 刘敬奎等人,新疆石油地质,第3期,1982年。
- [9] U.Colombo and G.O.Hobson, 1964, Advanee in Organic Geochemistry, P.381.
- [10] 阎佐鹏等,地球化学,1982年第1期。
- [11] 胡成一、阎佐鹏,地球化学,1982年第1期。
- [12] R.J.Morris, 1975, Geochimica et Cosmochimica Aete Vol.39, No.3, P.381—387.

# AMINO ACIDS IN THE SOURCE ROCKS OF ZHUNGAER BASIN, CHINA

Yan Zopeng,            Zhou Zhongyi  
(Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

## Abstract

This paper presents the results of preliminary investigation on the distribution of amino acids and its relation to the source rocks in the Zhungaer Basin. The results show that the amino acid/organic carbon ratio in good source rocks are all comparatively high. Comparing the amino acid distributions of source rocks with some coal samples, it is found the types of kerogens are positively correlated to the compositions of amino acids. Proline is both observed in the kerogen of sapropelic source rocks and sapropelic coals, but no proline in humic kerogens.

In addition, the characteristics of amino acids distribution of the lower organisms during diagenesis show a great differences between various sedimentary environments. When they are converted to oil, only the contents of basic amino acids diminish. When they are converted to coal, the contents of both acidic and basic amino acids decrease, but, the content of neutral amino acids increases.

In conclusion, the investigation of the distribution of these three kinds of amino acids in the kerogens of source rocks may help differentiate the direction of conversion of original organic matter to oil or coal.