

烃源岩与原油中化合物的鉴定与意义

侯读杰 王铁冠
(石油大学 北京 102200)

[摘要]作者根据多年来对烃源岩与化合物鉴定的经验,依据各类化合物的特征碎片和分子离子,对化合物鉴定进行总结,编制一些实用的鉴定表格,以帮助地化工作者鉴定各类生物标志物和推断化合物结构时参阅。同时,还结合文献资料及笔者对我国东部低熟源岩与原油的研究,对其各类化合物的生源意义进行了初步的探讨。

关键词:生物标志化合物 化合物鉴定 甾烷 萜烷

石油地球化学中的一个重要内容就是剖析烃源岩和原油中总烃馏分的化合物组成,并结合其地质情况与化合物的丰度与分布特征来探讨烃源岩与原油的生烃母质及沉积——成岩环境。同时,原油的详细化合物剖析还可用于追索原油的运移方向,重建油气的注入史并探讨油藏的非均质性和连通性,因而,总烃馏分的化合物鉴定就成为一项较为重要的基础性分析工作。目前,有关化合物鉴定方面的内容散见于各种文献资料,随着研究工作的深入,新发现的化合物呈级数增加,有许多研究者在进行化合物鉴定时常遇到许多困难,即使很有经验的研究者,也难以记住各类化合物特征碎片和分子离子。鉴于此类原因,笔者在对烃源岩和原油中的化合物组合剖析研究中,编制了一些化合物鉴定表格,对各类化合物的鉴定进行了初步总结,并结合对我国东部地区低熟源岩与原油的化合物剖析工作及文献发表资料,对它们的生源意义进行初步的探讨。

1 饱和烃馏分的化合物鉴定

饱和烃馏分是指原油或岩石抽提物氯仿沥青 A 用常规/硅胶氧化铝柱色层加入 4×5 化的石油醚或正己烷洗脱的馏分。该馏分主要有正构烷烃,支链烷烃,类异戊二烯烷烃,烷基环己烷、甾烷、萜烷组成(图 1),同时,也有部分的单芳化合物如苯, C 环芳构化的单芳甾烷, D 环芳构化 8.14-断藿烷也出现在该馏分中。在部分低熟的源岩样品中,还可检测到一定含量的甾烯,五环三萜烯等。

饱和烃馏分中的化合物定性与定量工作主要是依据 GC 和 GC/MS 分析进行的,正构烷烃和 $\leq C_{20}$ 的植烷系列主要依据饱和烃 GC 分析结果即可进行定性与定量,其它类别的化合物由于含量较低,且常与不同类别化合物共溢出,其化合物的定性、定量工作主要依据 GC/MS 分析结果。化合物的鉴定主要根据化合物的保留时间(位置)和化合物的质谱图,并结合各化合物类别的特征碎片离子的质量色谱图进行化合物定性,如饱和烃馏分中甾烷的化合物鉴定常根据 $M/Z217$ 碎片离子等,饱和烃馏分中常见的化合物类别的特

征碎片离子如表 1 所示。

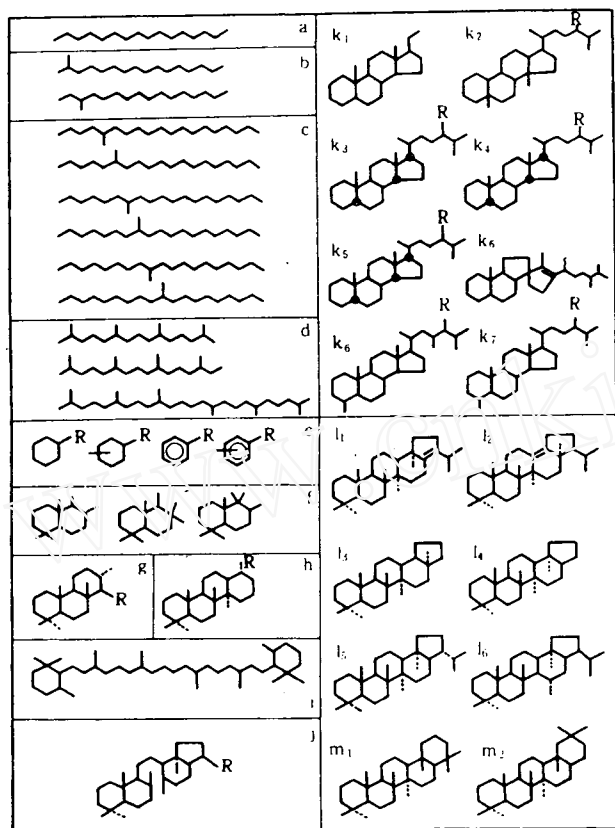


图 1 烃源岩饱和烃馏分主要化合物结构例举

链烷烃: a—正烷烃; b—异构烷烃和反异构烷烃; c—单甲基中间支链烷烃; d—类异戊二烯烷烃;

长链环状萜类: e—烷基环己烷与烷基苯; g—三环萜烷; h—四环萜烷; 环状萜类;

f—补身烷和重排补身烷(倍半萜烷); i—胡萝卜烷; j—8,14-断藿烷; l₁—藿-17(21)-烯;

l₂—新藿-13(18)-烯; l₃—18α(H)-22,29,30-三降新藿烷(Ts); l₄—17α(H)-22,29,30-三降藿烷(Tm);

l₅—17α(H), 21β(H)-藿烷; l₆—17α(H)-重排藿烷; m₁—伽马蜡烷; m₂—奥利烷; 甾类: k₁—孕甾烷;

k₂—重排甾烷; k₃—5α(H), 14α(H), 17x(H)—胆甾烷; K₄—5α(H), 14β(H), 17β(H)—异胆甾烷;

K₅—5β(H), 14α(H), 17α(H)-粪甾烷; k₆—甲藻甾烷; k₇—4-甲基甾烷

注: 图中数字表示不饱和度

表 1 饱和烃馏分常见化合物的特征碎片

序号	化合物类别	不饱和度	特征碎片离子
1	正构烷烃	0	57, 71, 85, 99, ...
2	异构烷烃	0	57, M-15, M-43
3	反异构烷烃	0	57, M-29

4	X 化合物	0	112,126,140,154...
5	类异戊二烯烷烃	0	113,127,141,155,169,183...
6	正构烯烃	1	69,83,97
7	烷基环己烷	1	82,83,97,111
8	类胡萝卜烷	1,2	69,125
9	萘烷	2	137
10	倍半萜类	2	109,123,194,208,222,236
11	三环二萜	3	109,123,163,191
12	三环萜烷	3	123,191
13	四环二萜	4	191
14	四环萜烷	4	191
15	烷基苯	4	91,92,105,119,133
16	8,4,断萜烷类	4	123
17	5 α (H)-甾烷	4	149,149/151>1
18	5/3(H)-甾烷	4	151,149/151<1
19	14 α (H),17 α (H)-甾烷	4	217 217/218>1
20	14 β (H),17 β (H)-甾烷	4	218 217/218<1
21	13 α (H),17 β (H)-重排甾烷	4	232 189/259>1
22	13/17 β (H),17 α (H)-重排甾烷	4	232 189/259<1
23	4-甲基甾烷	4	231,245,259
25	甲藻甾烷	4	231,98
25	甲基重排甾烷	4	273
26	甾烷(包括脱甲基、甲基)	5	177,191,205
27	开环甾烷	5	219
28	五环三萜烷	5	191
29	单芳双环萜类	5	145,159
30	重排甾烯	5	257,271
31	甾烯	5	108,215,370,384,398
32	螺甾烯	5	206,220,234
33	六环甾烷	6	191
34	单芳三环萜烷	6	131,159,255,227
35	甾烯	6	191,367,381
36	五环三萜烯	6	191,218,243,410
37	D 环芳构化断萜烷	7	365
38	C 环芳构化单芳甾烷	7	239,253
39	A 环芳构化单芳甾烷	7	211
40	邻苯二甲酸脂类污染物		149

41	硅酮污染物(柱流失)	73
42	元素硫(聚硫)	64,128

注:以上各类化合物的特征碎片离子均应包括分子离子,这些化合物的分子离子根据其不饱和度,参照表 2。

除了特征碎片离子外,进行饱和烃化合物鉴定的一个最为重要的碎片离子就是分子离子峰(M^+)。一般来说,由于饱和烃馏分子中不含杂原子化合物,根据分子离子常可帮助确定化合物的碳数(分子式)及不饱和度,从而可帮助确定化合物的大致结构,表 2 即列

表 2 饱和烃馏分中常见化合物分子量表

碳数	0	1	2	3	4	5	6	7
1	15							
2	29							
3	43							
4	57							
5	71							
6	85	84	82	80	78			
7	99	98	96	94	92	90		
8	113	112	110	108	106	104	102	
9	127	126	124	122	120	118	116	114
10	141	140	138	136	134	132	130	128
11	155	154	152	150	148	146	144	142
12	169	168	166	164	162	160	158	156
13	183	182	180	178	176	174	172	170
14	197	196	194	192	190	188	186	184
15	211	210	208	206	204	202	200	198
16	225	224	222	220	218	216	214	212
17	239	238	236	234	232	230	228	226
18	253	252	250	248	246	244	242	240
19	267	266	264	262	260	258	256	254
20	281	280	278	276	274	272	270	268
21	295	294	292	290	288	286	284	282
22	309	308	306	304	302	300	298	296
23	323	322	320	318	316	314	312	310
24	337	336	334	332	330	328	326	324
25	351	350	348	346	344	342	340	338

26	365	364	362	360	358	356	354	352
27	279	378	376	374	372	370	368	366
28	393	392	390	388	386	384	382	380
29	407	406	404	402	400	398	396	394
30	421	420	418	416	414	412	410	408
31	435	434	432	430	428	426	424	422
32	449	448	446	444	442	440	438	436
33	463	462	460	458	456	454	452	450
34	477	476	474	472	470	468	466	464
35	491	490	488	486	484	482	480	478
36	505	504	502	500	498	496	494	492
37	519	518	516	514	512	510	508	506
38	533	532	530	528	526	524	522	520
39	547	546	544	542	540	538	536	532
40	561	560	558	556	554	552	550	548
41	575	574	572	570	568	566	564	562
42	589	588	586	584	582	580	578	576
43	603	602	600	598	596	594	592	590
44	617	616	614	612	610	608	606	604
45	631	630	628	626	624	622	620	618
46	645	644	642	640	638	636	634	632
47	659	658	656	654	652	650	648	646
48	673	672	670	668	666	664	662	660
49	687	686	684	682	680	678	676	674
50	701	700	698	696	694	692	690	688

出了 $C_{11} \sim C_{50}$ 不同饱和度的分子离子及异构烷烃和类异戊二烯烷烃(不饱和度为 O)的碎片离子,应用本表,也可帮助推断类异戊二烯烷烃的结构。例如,某化合物以 M/Z 57 为基峰,且具有相对较强的 M/Z 113, 183 碎片离子,同时 M/Z 239 碎片离子较强,并存在 M/Z 267 碎片离子,出峰顺序位 $nG_6 \sim nG_7$ 之间。由此可推断该化合物为一不规则的类异戊二烯烷烃,在 2, 6, 10 碳位上存在甲基,存在 M/Z 239, 267 则表明在 C—15 位上有甲基,初步判断的“尾对尾”类异戊二烯烷烃,再结合其它碎片离子和保留时间,即可鉴定该化合物为角鲨烷。

2 芳烃馏分的化合物鉴定

芳烃馏分是原油和烃源岩可溶有机质的另外一个重要组成部分。与饱和烃相比,对芳烃化

化合物的研究程度相对较低。近十余年来,对芳烃化合物的研究,特别是陆源三萜类芳构化产物、含硫化合物等领域取得了长足的进展(Woolhouse 等,1992;Sinnghe Damste 等,1990)。芳烃化合物与饱和烃相比,具有不同的特征。首先,芳烃化合物的类型多。图 2 为

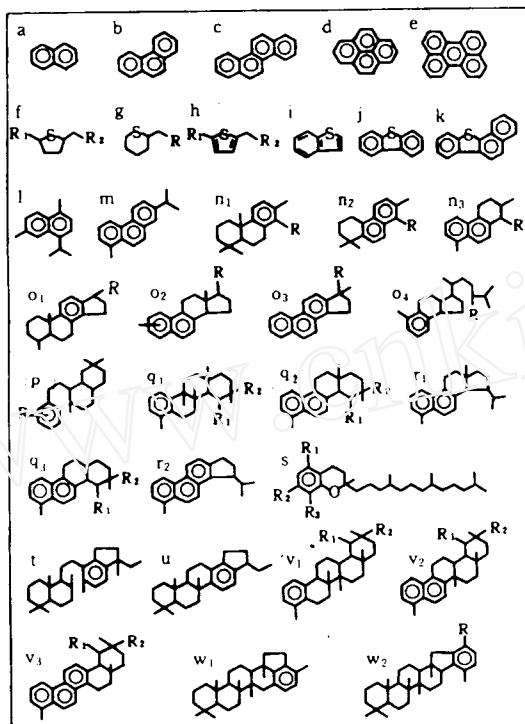


图 2 烃源岩芳烃馏分主要化合物结构例举

常规多环芳烃:a—萘;b—菲;c—蒽;d—花;e—芘;

含杂原子化合物:f—烷基四氢噻吩;g—烷基噻吩;h—烷基噻吩;i—苯并噻吩;

j—二苯并噻吩(硫蒽);k—苯并萘噻吩;s—脱羟基维生素 E;

芳构化甾、萜类:l—长达烯(倍半萜);m₁—蒎烯(二萜);n₁—单芳三环萜烷;

n₂₋₃—二芳三环萜烷;o₁₋₃—单芳、二芳、三芳甾烷;o₄—单芳脱 A-甾烷;p—单芳脱 A-断

奥利烷;q₁₋₃—单芳、二芳脱 A-奥利烷;r₁₋₂—二双、三芳脱 A-羽扇烷;t—单芳断甾烷;

u—单芳甾烷;v₁₋₃—单芳、二芳、三芳三萜烷(奥利烷型或乌散烷型);w₁₋₂—苯并甾烷

注:图中的数字指该类化合物的不饱和度

烃源岩和原油中不同类型芳烃化合物选列,在实际的研究工作中鉴定的化合物远超过图中所列的类型,特别是在低熟源岩和原油及富硫原油中。其次在鉴定方面,芳烃的鉴定也有看它自身特点,即它有看有利和不利的方面。有利的方面在于芳烃化合物一般碎片离子简单,且分子离子峰较强;这是由于芳烃化合物骨架的稳定性较强所致。不利的方面在于芳烃化合物由于种类繁多,因而在色谱图上常常共溢出,如进行较为详细的研究,往往需对芳烃馏分进一步细分进行 GC/MS 分析。另外一个特征就是由于芳烃化合物的质谱图简单,常造成鉴定化合物类较易,确定它的准确结构较难,如某化合物的质谱图基峰为 M/Z170,且具有较强 M/Z155 碎片离子,我们即可推知它为 C₃——萘,而准确的结构尚要根据它的保留时间(位置)来确定。

芳烃馏分的化合物可分为常规多环芳烃(萘、菲、蒽等系列)、芳构化甾烷、芳构化萜烷、含硫化合物(噻吩、硫茚等)、含氧化合物(氧茚、茚酮等)等化合物,这些化合物的特征碎片离子参见表 3。对应化合物的分子离子参见表 4。应用该表推断化合物类型与碳数与应用表 2 相似,但应该注意的是,同一分子离子可能有两种不同碳数的芳烃化合物(在饱和烃中不存在这种情况)。例如分子离子为 274 即可能为 C_{20} 的烷基苯,也可能为 C_{21} 的三芳萜类,详细的鉴定还应参照基保留位置和其它特征碎片离子。在芳烃馏分中最为常见的是一系列以 $M/Z154+14n$ 的系列化合物,它们可能为联苯、氧茚、1,2-二氢化萘系列,准确地区别和鉴定它们,须依据质谱图和质量色谱图(侯读杰等,1996),例如在 $M/Z182$ 质量色谱中,甲基氧茚与 C_2 -联苯共溢出,但可以根据它们的质谱图和分布型式来区分。甲基氧茚的基峰为 $M/Z182$,并存在 $M/Z 152,91,76$ 碎片离子,而且分布上常为三个强峰; C_2 -联苯同样为 $M/Z 182$ 基峰,但是较强 $M/Z 167,152,89$ 碎片离子,因为存在较多的异构体,在分布上为一不规则状的宽带分布。

表 3 各类芳烃化合物的特征碎片离子

序号	化合物类别	特征碎片离子
1	苯系列	91,92,105,106,119,133
2	萘系列	128,142,156,170,184,198,212
3	联苯系列	154,168,182,196,210,224
4	1,2-二氢化萘系列	154,168,182,196,210,224
5	茚系列	166,180,194,208,222
6	苯基萘系列	204,218,232
7	菲系列	178,192,206,220,234
8	蒽系列	228,242,256,270,284
9	芘、荧蒽系列	202,216,230,244
10	芘、苯并荧蒽和苯并芘	252
11	苝系列	278,292,306,320
12	单芳脱 A 甾烷	157
13	单芳甾烷	239,253,267
14	双芳甾烷	362,376,390,404
15	三芳甾烷	218,231,245,259
16	单芳三环萜	145,159
17	双芳三环萜	195,209,223,237
18	双芳脱 A-三环萜	207,292
19	三芳脱 A-三环萜	218,21,259,274
20	8,14-断芳构化萜烷	169,187,201
21	单芳五环三萜	145,159,225,239,378,392
22	双芳五环三萜	181,195,209,332,346,360,374
23	三芳五环三萜	257,342,356

24	四芳五环三萜	310,324,338
25	D 环芳构,8.14 断甾烷	159,365
26	苯并甾烷	191,211+14n
27	氧苄系列	168,182,196,210
28	苄酮系列	180,194,208,222
29	脱羟基维生素 E	121,135,149
30	四氢化噻吩、噻烷	87,101,115,129,143,157,171
31	噻吩	97,111,125,139,153,···209
32	苯并噻吩	147,161,175,189
33	二苯并噻吩	184,198,212,226
34	苯并萘噻吩	234,248,262
35	双噻吩	220,221
36	噻吩甾烷	153,154,167,168,182,287,301,341
37	四氢化噻吩甾烷	129,143,331
38	双环含硫萜类	183
39	三环含硫萜类	251
40	四环含硫萜类	319
41	甾烷硫化物	191,369,168+14n
42	噻吩甾烷	191,97,111,287

表 4 常见的芳烃馏分化合物分子量表

不饱和度	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
可能的化合物类型	苯	单芳双环萜	单芳三环萜	单芳四萜	联苯双芳三环单芳五环三萜	苄、双芳、双芳萜	双芳五环三芳三萜	苯基萘三芳甾三芳萜	三芳五环三萜	萜	四芳五环三萜稠环芳烃	四芳五环三萜稠环芳烃	五芳五环三萜稠环芳烃
C ₁₀	134	132	130	128									
C ₁₁	143	146	144	142									
C ₁₂	162	160	158	156	154								
C ₁₃	176	174	172	170	168	166	164	162					
C ₁₄	110	188	186	184	182	180	178	176					
C ₁₅	204	202	200	198	196	194	192	190					
C ₁₆	218	216	214	212	210	208	206	204	202				
C ₁₇	232	230	228	226	224	222	220	218	216				
C ₁₈	246	244	242	240	238	236	234	232	230	228			
C ₁₉	260	250	256	254	252	250	248	246	244	242	240	238	

C ₂₀	274	272	270	268	266	264	262	260	258	256	254	252
C ₂₁	288	286	284	282	280	278	276	274	272	270	268	248
C ₂₂	302	300	390	296	294	292	290	288	286	284	282	280
C ₂₃	316	314	312	310	308	306	304	302	300	298	296	294
C ₂₄	330	328	326	324	322	320	318	316	314	312	310	308
C ₂₅	344	342	340	338	336	334	332	330	328	326	324	322
C ₂₆	358	356	354	352	350	348	346	344	342	340	338	336
C ₂₇	372	370	368	366	364	362	360	358	356	354	352	350
C ₂₈	386	384	382	380	378	376	374	372	370	368	366	364
C ₂₉	400	398	396	394	392	390	388	386	384	382	380	378
C ₃₀	414	412	410	408	406	404	402	400	398	396	394	392
C ₃₁	428	426	424	422	420	418	416	414	412	410	408	406
C ₃₂	442	440	438	436	434	430	428	426	424	422	420	418
C ₃₃	456	454	452	450	448	446	444	442	440	438	436	434
C ₃₄	470	468	466	464	462	460	458	456	454	452	450	448

3 总烃馏分的化合物组成的生源意义

根据对总烃馏分(饱和烃、芳烃)的化合物鉴定,我们可以探索原油及其烃源岩的生烃母质,沉积—成岩环境,成熟度等方面,在本文中,我们看重探索一下各类化合物的生源意义。

诚然,应用有机岩石学方法可以追索烃源岩的生烃母质,但应用化合物组合(生物标志物组合)可以剖析原油和烃源岩的生烃母质,并架起油/源对比的桥梁。根据笔者对我国东部地区低熟原油与烃源岩的研究,现列出各类化合物的生源意义如表 5 所述。

表 5 烃源岩和原油中常见化合物的生源意义

生源类型		饱和烃馏分	芳烃馏分
高等植物生源	未经微生物改造	$\geq nC_{27}$ 正构烷烃(?) C ₂₉ 甾烯,C ₂₉ 甾烷(?) 羽扇烷、奥利烷 松香烷、海松烷等二萜类	卡达烯 萜烯、海松烯等 芳构化陆源三萜 (包括奥利烷、乌散烷、羽扇烷骨架)
	经微生物改造	脱—A—羽扇烷 脱—A—五环三萜烷 (非甾烷型)	芳构化脱—A—三萜类 芳构化 8.14—断三萜类(包括 奥利烷、乌散烷、羽扇烷骨架)

微生物生源	藻类	$C_{27} \sim C_{28}$ 甾烷(C_{29} 甾烷?) $C_{27} \sim C_{28}$ 甾烯 4-甲基甾烷 甲藻甾烷	芳构化甾烷 脱 A-单芳甾烷 类胡萝卜烷(?) (Pr/ph<1) 烷基环己烷(?) (Pr/ph<1)
	菌藻类	三环萜烷系列 $\leq C_{21}$ 正构烷烃	芳构化三环萜烷系列 长链烷基萘系列(?)
	细菌类	异构烷烃系列 反异构烷烃系列 单甲基中间支链烷烃 (V 化合物) 藿烷系列, 藿烯类 $C_{14} \sim C_{15}$ 补身烷系列 C_{27} 长链类异戊二烯烷烃 系列及其降解产物	芳构化藿烷 苯并藿烷 D 环芳构化 8,14 藿烷 长链类异戊二烯 烷基苯植烷 (Pr/ph<1)
	原生动物	伽马蜡烷	
色素生源		$C_{15} \sim C_{20}$ 植烷系列 类胡萝卜烷系列	卟啉
未知生源		烷基环己烷 烷基苯 羊毛甾烷	烷基苯系列 脱羟基维生素 E 萘、菲、蒽、芘等常规多环芳烃

(据王铁冠等,1995 改编)

一般来说,应用化合物组合来推断原油与烃源岩的生烃母质在低成熟度较为有效,随着成熟度的增加,许多生物标志物转化成为生源意义不明确的化合物。例如,萘、菲系列化合物就可能有多种生源。在这种情况下,应通过全面的综合研究,来判断生源分析的准确性。例如,在低熟源岩中, C_{22}^{+} 的正构烷烃具有明显的奇偶优势,它们主要来源于高等植物蜡质生源;在高成熟度条件下, C_{22}^{+} 的正构烷烃则可能有两种成因,高等植物和藻类。在某些半成水—成水沉积环境的源岩(原油),常具有相对较高含量 nC_{22} 、 nC_{23} 优势,则可能与成水环境的菌藻类微生物生源有关(侯读杰等,1995)。同时,在半成水—成水环境,植烷可能与古细菌、绿硫菌生源有关(Kenig 等,1995),胡萝卜烷、烷基环己烷的含量也与藻类生源存在明显的相关性(侯读杰等,1996)。

4 结论

根据对原油和烃源岩中化合物的质谱特征分析,笔者设计了 4 张实用鉴定表格以判断和推测化合物的结构类型。文中还讨论应用本表的说明及注意事项,并结合笔者时我国东部地区低熟源岩与原油的研究,对各类化合物的生源意义进行了初步的讨论。

参 考 文 献

- 1 王铁冠,钟宁宁,侯读杰等.低熟油气形成机理与分布,北京:石油工业出版社,1995,234
- 2 侯读杰,王铁冠.陆相油气地球化学研究,武汉:中国地质大学出版社,1996
- 3 Kenig F, Sinninghe Damste J S, Frewin N L, Hages J M, de leeuw J W. Molecular indicators of paleoenvironmental change in a Messinian evaporitic sequence I: Stratigraphic variation in abundance and ^{13}C content of free and sulphurbound carbon skeleton in a single marl bed, 1995, *Org. Geochem.*, Vol. 23, P485-5-5
- 4 Woolhouse A D, Oung J N, Philip R P, Weston R J. Triterpanes and ring-A degraded triterpanes as biomarkers characteristic of Tertiary oils derived from predominantly higher plant sources, *Org. Geochem.*, 1992, Vol. 18, P23-31
- 5 王培荣.生物标志物质量色谱图集,北京:石油工业出版社,1993,182
- 6 Sinninghe Damste J S, de leeuw J W. Analysis structure and geochemical significance of organically-bound sulfur in the geosphere: State of the art and future research, *Org. Geochem.* 1990, Vol. 16, 1107-1101

Identification and Significance of Biomarkers in Source Rocks and Crude Oils

Hou Dujie, Wang Tieguan

(University of Petroleum, Beijing 102200)

Received 1996-09-16

Abstract

Based on the experience of many years in the identification of biomarker, the authors analysed the characters of all kinds of compounds in total hydrocarbons fraction and made a series of practical tables using character fragments and molecular ions of the compounds. Meanwhile, combined with the literature data and study of low mature source rocks and immature oils, the potential biological source of biomarkers was also briefly discussed and listed herein.

Key Words: biomarker, compound identification, sterane, tertane