

单芳甾烷的GC/MS鉴定及其 在石油勘探上的应用

王忠然 刘淑珍 张振才 陈献忠 曾宪章

(华北石油勘探开发设计研究院, 河北任丘)

1978年以来, 国外陆续发表了几篇有关单芳甾烷鉴定和应用的文章。由于单芳甾烷能为原油和生油岩的地球化学对比以及有机质的热演化提供重要信息, 所以引起有机地球化学工作者的重视。

Tissot^[1]利用低离化电压质谱在巴黎盆地托尔辛(Toarcian)页岩中, 对芳烃化合物的分子离子进行了测定, 认为随埋藏深度的增加单芳甾烷的成份也增加; 1978年Seifert和Moldowan^[2]给出了单芳甾烷的柱色层分离方法, 并从GC/MS结果的研究中指出, 单芳甾烷侧链碳碳键断裂的程度可反映石油的成熟度。1980年Seifert^[3]利用单芳甾烷首次进行了油源对比。1981年Mackenzie、Hoffmann和Maxwell^[4]从成熟度角度对巴黎盆地托尔辛页岩中单芳甾烷的变化规律进行了研究。我们从1981年上半年开始进行了单芳甾烷的分离和鉴定工作, 本文是这一工作的初步成果。

一、实验

1. 单芳甾烷的分离

成分极为复杂的芳烃馏分直接通过GC/MS进行单芳甾烷鉴定, 是很难得到良好的单芳甾烷质谱图的。所以, 进行GC/MS鉴定前必须将样品进行预处理。我们采用柱色层方法分离, 柱长120cm, 内径1.2cm, 吸附剂为酸性氧化铝和细孔硅胶。具体分离步骤如下:

(1) 吸附剂预处理 将酸性氧化铝和细孔硅胶分别放在马福炉(450℃)和烘箱(150℃)中煅烧和烘烤约四小时, 然后各分别加入3%和4%的蒸馏水, 经过多次反复振荡, 冷却后放在广口瓶中待用。

(2) 样品的预处理 在原油或生油岩的沥青抽提物中, 加入适量(视样品量多少而定)的正己烷溶解, 放置过夜, 然后过滤, 脱去沥青质, 浓缩, 待过柱子分离。

(3) 柱色层分离步骤 在玻璃柱中先后装入处理好的酸性氧化铝和硅胶(重量比为8:1), 用正己烷润湿柱子, 把样品(250mg)倒入, 然后按表1顺序冲洗分离。

2. GC/MS鉴定条件

所用仪器为: JGC-20KP—JMS-D300—JMA-2000型。

GC条件 色谱柱为OV-101(长29米, 内径0.29毫米)玻璃毛细管柱。气化室

表 1 冲洗分离程序表

Table 1 The program of scouring and separation of samples

顺 序	化合物类型	溶 剂 和 体 积	流速(ml/分)	确定切割点的方法
1	饱 和 烃	正己烷120ml	0.5	体 积
2	单 芳 环	1%乙醚/正己烷480ml	0.5	紫外光灯, 蓝白色
3	双 芳 环	10%乙醚/正己烷120ml	0.5	紫外光灯, 乳白色
4	叁 芳 环	10%乙醚/正己烷300ml	0.5	体 积

温度300℃, 柱温120~280℃。程序升温6℃/分。He为载气, 柱前压3 Kg/cm², 分流比约100:1。

界面 单级玻璃喷嘴浓缩器, 温度为260℃。

MS条件 使用电子轰击源(EI), 离化室温度250℃, 离化电压70ev, 离化电流300μA, 离子源真空度10⁻⁷Torr, 分辨率500, 扫描范围m/e40~m/e500, 全程扫描周期5秒。

3. 定性方法

采用质量色谱和质谱相结合的方法定性。即磁场扫描后, 先作m/e239、m/e253和m/e267的质量色谱图, 然后根据质量色谱图中每个峰所对应的总离子流(TIM)图中的峰打质谱图, 以确定每个峰的碳数和结构。

二、结果与讨论

本文GC/MS鉴定样品选自我国某油田陆相原油样品, 鉴定出m/e239、m/e253和m/e267三个系列的单芳甾烷, 其质量色谱见图1, 质谱见图2。

1. 单芳甾烷质谱特征和结构

从质量色谱图和质谱图上可以清楚地看出, 该原油中存在着基峰分别为m/e239、m/e253和m/e267三个系列的单芳甾烷。

从质谱图上可以看出, 该原油中单芳甾烷三个系列除基峰外, 所有碎片离子和分子离子相对强度都很弱, 这充分说明单芳甾烷烃骨架是很稳定的, 从下面讨论中可以确定, 主要断裂方式是五元D环相连的侧链C—C键简单断裂, 而其它部位断裂机率很小。

该原油中单芳甾烷的芳环是C环。图2(3)是基峰为m/e253系列C₂₈单芳甾烷质谱图, 它具有烷基苯m/e91、m/e105和m/e119三个特征碎片离子的明显存在, 这表明该化合物中确实有一个芳环结构存在。芳环的位置可以根据m/e145、m/e159和m/e173特征碎片离子的是否存在而加以判断。一般认为, 如果存在m/e145, m/e159和m/e173特征碎片离子, 则表明该化合物含有一个萘满环结构, 亦即芳环在B环或A环上。从质谱图上可以看出, 这些碎片离子是不存在的, 这就排除了芳环在B环和A环上的可能性,

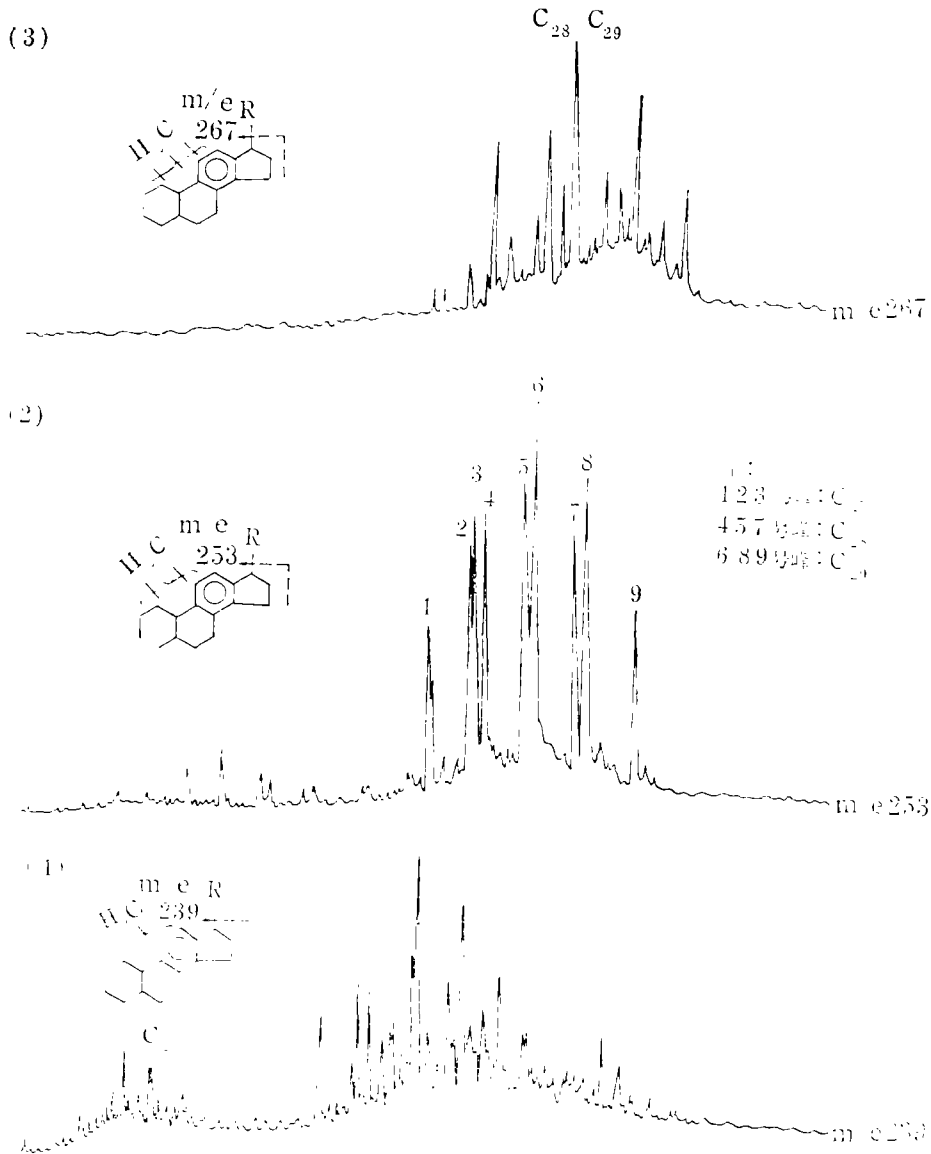


图1 单芳甾烷质量色谱

Fig. 1 Mass chromatogram of monoaromatic steranes.

从而确定芳环无疑是在C环上。

该原油中 $m/e 239$ 、 $m/e 253$ 和 $m/e 267$ 三个系列的单芳甾烷在A、B和C三个环上依次带有1、2或3个甲基取代基。从图2(3)中可以看出， $m/e 253$ 系列的单芳甾烷存在着 $m/e 211$ 的特征碎片离子，这表明该化合物在A环、B环和C环三个环上存在两个甲基取代基。同样，从图2(5)中也可以看出， $m/e 267$ 系列的单芳甾烷除存在着上述特征碎片离子外，还存在着一个 $m/e 225$ 的特征碎片离子，这表明该系列的单芳甾烷，在A环B环和C环三个环上存在三个甲基取代基。

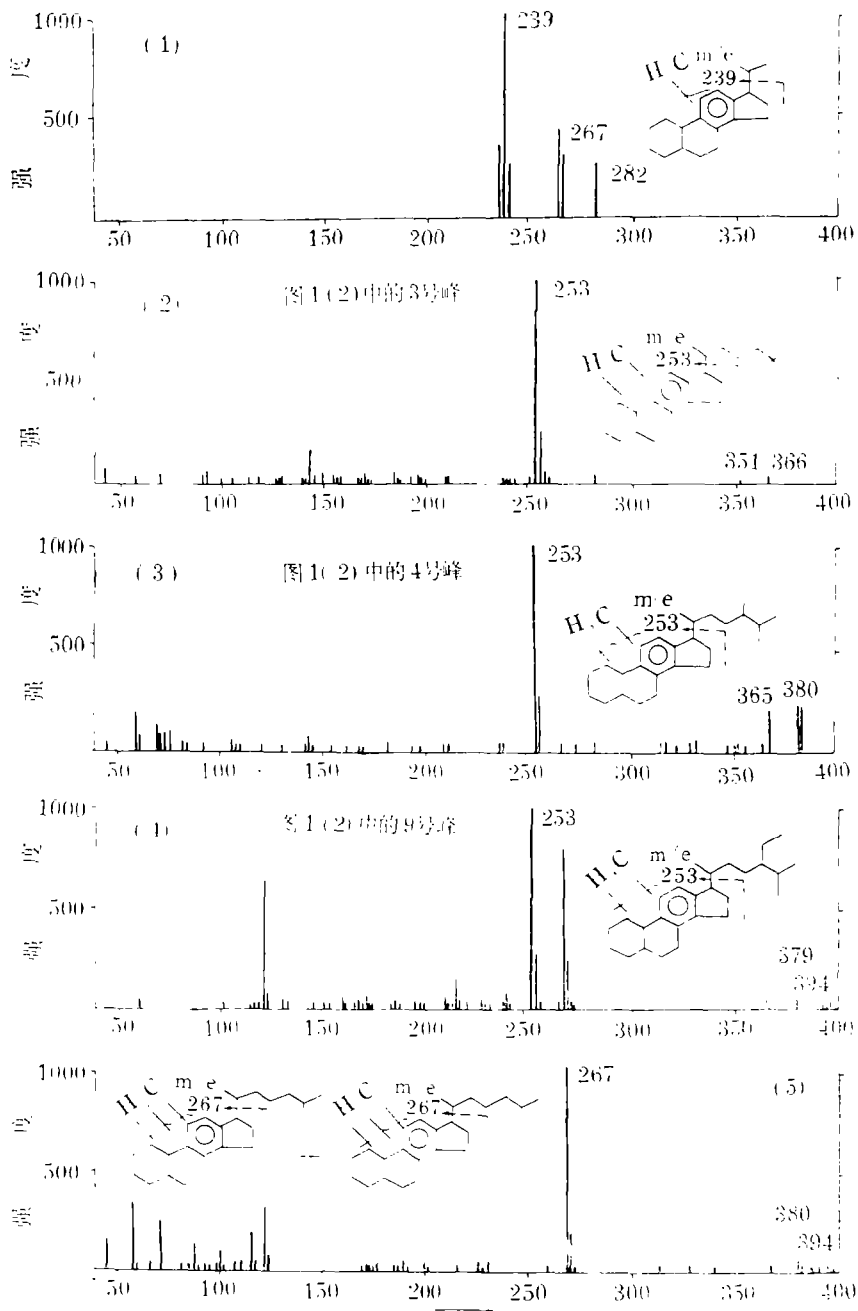


图2 单芳甾烷质谱

Fig. 2 Mass spectrogram of monoaromatic steranes;

从上述讨论中可以说明，基峰分别为 $m/e239$ 、 $m/e253$ 和 $m/e267$ 三个系列的单芳甾烷，其基本骨架是相同的，区别只是分别在A环、B环和C环三个环上存在1、2或3个甲基取代基，并且芳环是C环。因此可以推断出，甾烷脱氢芳构化后，可以生成具有一

个芳香环的单芳甾烷，其结构式如图2所示。这一结构和Mackenzie等人所确定的结构是一致的。

2. 单芳甾烷的分布规律

从上述质量色谱图中可以看出，单芳甾烷的三个系列均各自分为两组化合物。以图1(2)为例加以说明。图1(2)是m/e253系列的单芳甾烷质量色谱图，反映了单芳甾烷分布规律，即低碳数由C₂₀~C₂₂为一组，高碳数由C₂₇~C₂₉为另一组。

三、应用

随着成熟度的增加，甾烷、萜烷不如它们的对应物单芳甾烷稳定。因而，在这种情况下单芳甾烷就成为甾烷、萜烷一个十分必要的补充指标了。

1. 利用单芳甾烷进行油源对比

我们选用京津地区两对样品，即京16井沙三下段原油和安29井沙三下段生油岩，京122井沙三中段原油和京125井沙三中段生油岩，以这两对样品为研究对象，以探讨应用单芳甾烷进行油源对比的可能性。

关于京16井沙三下段原油的来源，过去我们曾经用甾烷、萜烷等参数进行对比，初步确定该原油来源于沙三下段母岩（见图3、4和表2）。这次我们用m/e239、m/e253和m/e267三个系列单芳甾烷进一步作了对比（见图5）。可以看出，京16井沙三下段原油和安29井沙三下段生油岩的三个系列单芳甾烷的分布特征都非常相似，表明二者有明显的亲缘关系。再从表1中m/e253系列所组成的参数对比来看，二者所有参数都很接近。这就进一步证明了京16井沙三下段原油确实来自于本层母岩。

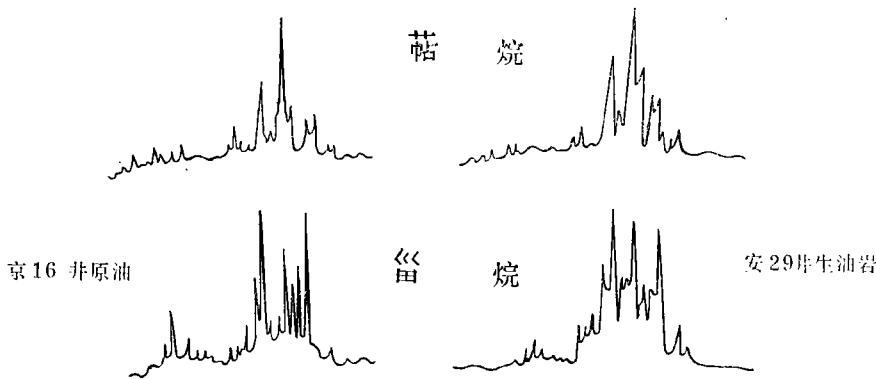


图3 京16井原油和安29井生油岩中甾烷、萜烷对比

Fig. 3 Comparison between terpane and sterane in the Jing No 16 crude oil and An No 29 source rock

关于京122井沙三中段原油的来源，过去我们也用甾烷、萜烷参数进行过对比，确定该原油来源于沙三中段母岩（见图6上、7和表3）。通过m/e253系列单芳甾烷对比，更进一步证明了京122井沙三中段原油确实来自于本层母岩，（见图6下）。

由此可见，单芳甾烷可以做为油源对比指标。

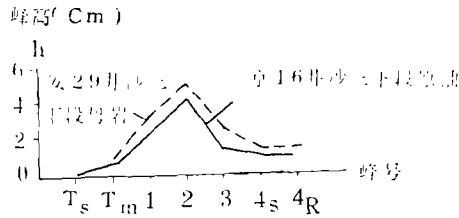


图4 京16井和安29井甾烷相关曲线

Fig. 4 Comparison between mass chromatogram of three series of monoaromatic sterane in Jing No. 16 crude oil and An No. 29 source rock

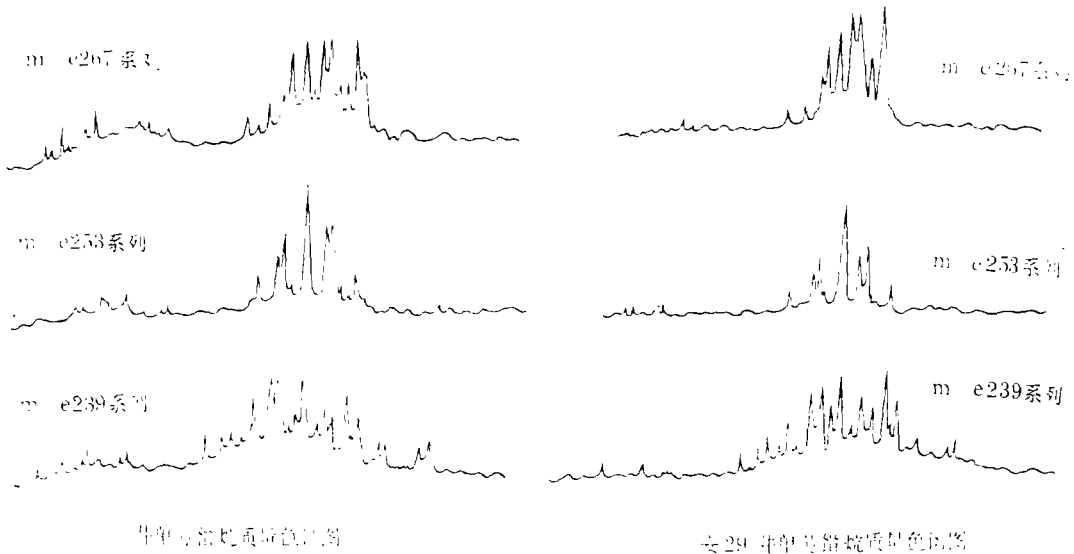


图5 京16井原油和安29井生油岩中单芳甾烷三个系列质量色谱对比

Fig. 5 Comparison between mass chromatogram of three series of monoaromatic sterane in Jing No.16 crude oil and An No.29 source rock

表2 京16井原油和安29井生油岩参数对比

Table 2 Parameters comparison in Jing No. 16 crude oil and An No. 29 source rock

井号	样品类别	层位	井深 (M)	Pr Ph	甾 烷					
					单芳甾烷(m/e253系列)					
					5dC ₂₇ 5dC ₂₀	5βC ₂₇ 5αC ₂₇	5α20SC ₂₀ 5α(20S+20R)C ₂₀ (%)	C ₂₇ C ₂₇ +C ₂₅ +C ₂₄	C ₂₆ C ₂₇ +C ₂₅ +C ₂₄	C ₂₅ C ₂₇ +C ₂₅ +C ₂₄
京16	原油	Es ₃	1371~ 1385	1.00	1.04	0.5	24.3	0.18	0.58	0.24
安29	生油岩	Es ₃	2835	1.18	1.11	0.6	21.7	0.16	0.58	0.26

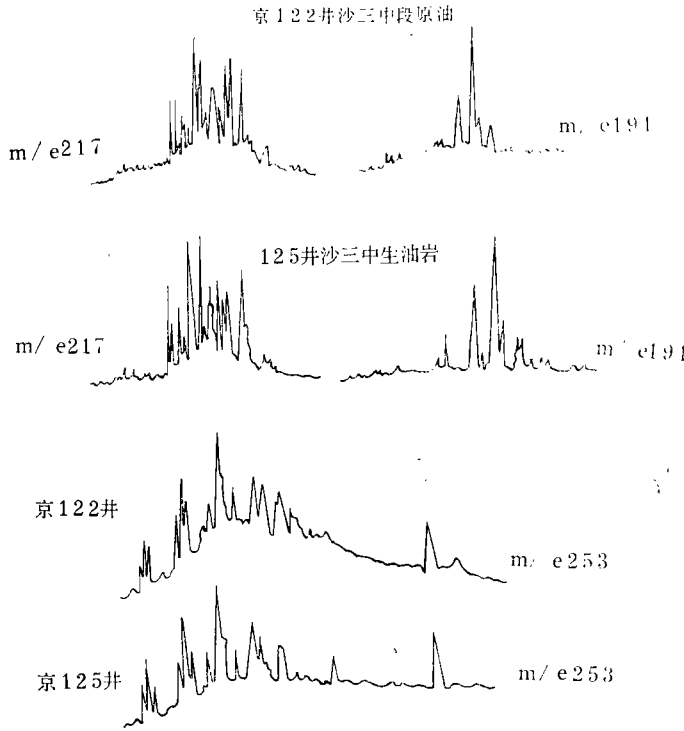


图6 京122井原油和京125井生油岩中甾烷、萜烷、单芳甾烷对比

Fig.6 Comparison between sterane and monoaromatic in Jing No.122 crude oil and Jing No.125 source rock

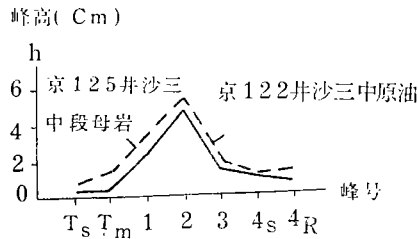


图7 京122井和京125井萜烷相关曲线

Fig.7 The correlation curve of terpane in jing No.122 and Jing No.125

2.利用单芳甾烷探讨成熟度

为了探讨成熟度，我们曾经对我国北方某盆地地下白垩系四个不同埋藏深度的陆相生油岩作了单芳甾烷鉴定，m/e253系列结果见图8。可以看出，埋深515米、910米、1210米和1370米四个生油岩的m/n235系列单芳甾烷分布特征是有明显差别的。

在埋深515米的生油岩中，单芳甾烷主要以高碳数形式存在，低碳数相对强度很弱。当埋深增加到910米时，生油岩中低碳数单芳甾烷明显增加。埋深达到1210米时，生油岩中低碳数单芳甾烷相对强度增加到几乎和高碳数单芳甾烷相接近的程度。当埋深继续增加到1370米时，生油岩中低碳数相对强度超过了高碳数。由此可见，随着埋藏深度的

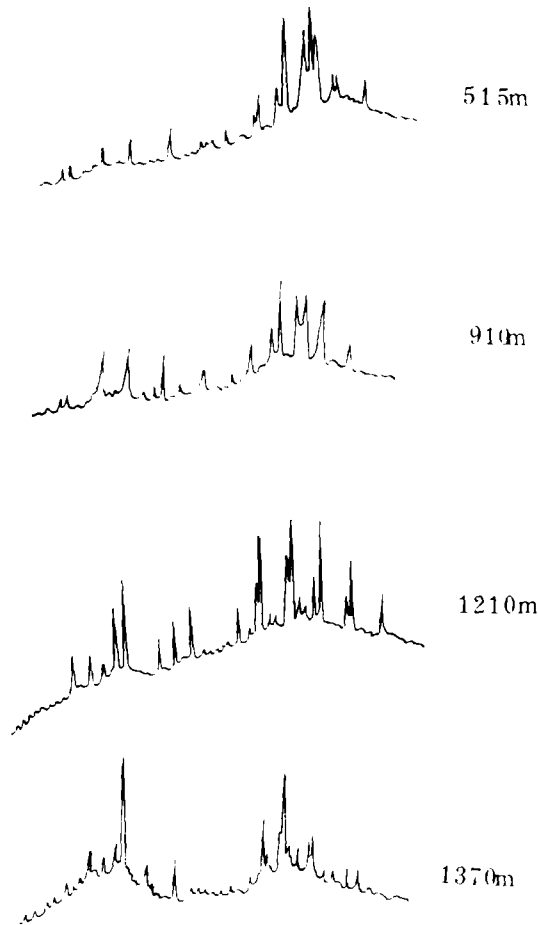


图 8 A-3 井 m/e253 系列单萘芳烷随埋深变化
Fig. 8 Variation of monoaromatic steranes of m/e 253 Series of A-3 with depths

表 3 京122井原油和京125井生油岩参数对比
Table 3 Parameters comparison in Jing No. 122 crude oil and Jing No. 125 source rock

井号	样品类别	层位	井深 Pr (M) Ph	甾 烷			单萘甾烷(m/e253系列)		
				$\frac{5\alpha C_{27}}{5\alpha C_{29}}$	$\frac{5\beta C_{27}}{5\alpha C_{27}}$	$\frac{5\alpha(20S+20R)C_{29}}{5\alpha(20S+20R)C_{29}}$ (%)	C_{27}	C_{28}	C_{29}
京122	原油	E _{s2} 中 1657~ 1732	1.38	1.00	1.3	50.0	0.38	0.37	0.25
京125	生油岩	E _{s2} 中 1777~ 1782	1.21	1.02	1.2	38.8	0.38	0.39	0.23

增加, $m/n253$ 系列的单芳甾烷低碳数的相对含量逐渐增加, 而高碳数的相对含量则逐渐降低。这表明, 低碳数单芳甾烷很稳定, 而高碳数单芳甾烷比较不稳定, 随着埋藏深度的增加逐渐向低碳数转化, 强度有相当大的降低, 其原因可能主要是: 随着热演化程度的加深, 碳数高的容易裂解或丢失取代基, 向比较稳定的、碳数低的转化, 致使碳数低的含量增加而碳数高的含量减少。由此可见, 利用单芳甾烷低碳数的一组与高碳数一组的相对比值, 可以作为成熟度指标。

四、结 论

(1) 原油和生油岩中的单芳甾烷虽然分离技术复杂, 难度又大, 但只要操作条件合理, 采用柱色层方法还是可以分离出比较满意的单芳甾烷的。GC/MS鉴定时选择最佳条件是完全可以得到很满意的质谱图和质量色谱图的。

(2) 我国某些陆相原油和生油岩中通常包含 $m/e239$ 、 $m/e253$ 和 $m/e267$ 三个系列的单芳甾烷。根据有机结构理论从质谱图上得出单芳甾烷的芳环是C环。

(3) 本文对单芳甾烷的地球化学意义作了探讨, 初步认为单芳甾烷是油源对比和成熟度的一项有效指标。

初稿写成后, 梁狄刚、刘宝泉、王向农等对本文进行了审核、修改、帮助, 在此一并致以谢意。

(收稿日期: 1982年7月5日)

参 考 文 献

- [1] Tissot, B. et al., 1971, Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian shales, Paris Basin, France. *Bull. AAPG*, 55, 2177-2193.
- [2] Seifert, W.K. & Moldowan, J.M., 1978, Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 77-95.
- [3] Seifert, W.K. et al., 1980, Application of biological marker chemistry to petroleum exploration. In *Tenth World Pet. Cong.*, 2, 425-438, Heyden.
- [4] Mackenzie, A.S. et al., 1981, Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-I. changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1345-1355.

IDENTIFICATION OF MONOAROMATIC STERANE BY USING GC/MS TECHNOLOGY AND ITS APPLICATION IN THE PETROLEUM EXPLORATION

Wang Zhongran Liu Shuzhen Zhang Zhencai

Chen Xianzhong Zhen Xianzhang

(Designing Institute of Petroleum Exploration and
Development, Management Bureau of Petroleum of North China)

Abstract

Monoaromatic sterane could be separated as biomarkers with basic peaks of m/e 239, m/e 253 and m/e 267 from aromatic hydrocarbon in bitumen extracts of source rocks or crude oil. Using GC/MS technology, monoaromatic sterane could be identified and its distribution characteristics could be obtained. By monoaromatic sterane we may correlate oil-oil or oil-source rocks, and evaluate their maturity. It is necessary to regard monoaromatic sterane as an additional parameter to steranes and terpanes, particularly for those samples with higher maturity and lower strength of sterane and terpane.

In the present report, purer monoaromatic steranes have been separated by column chromatography. Absorbents are 3% $H_2O-Al_2O_3$ (acid) and fine silica gel (2% H_2O content), their weight ratio 8 : 1.

This report presents some mass spectrograms and mass chromatograms, and discusses the characteristics of monoaromatic sterane mass spectrogram and the structure, distribution characteristics and the source of monoaromatic steranes. Three series of monoaromatic sterane with basic peaks of m/e 239, m/e 253 and m/e 267 respectively, have been identified, which are from nonmarine crude oils of one oil-field at home. The relative strength of all monoaromatic sterane fragment ions and molecular ions are quite low except the basic peaks. It means that monoaromatic sterane hydrocarbon framework is stable, and carbon-carbon bond crackings are mainly in side chains. For this crude oil, C ring is just the aromatic ring of monoaromatic sterane. It is proved by mass spectrogram that three identified fragment ions of alkylbenzene, namely m/e 91, m/e 105 and m/e 119, are obviously present. It shows the existence of an aromatic ring. The position of the aromatic ring depends upon whether there are the fragment ions of m/e 145, m/e 159 and m/e 173 or not. As these fragment ions are not present on mass spectrogram, there is no tetra-

line ring structure. Then we can exclude the possibility of B or A ring as an aromatic ring. Anyhow C ring is just the aromatic ring. Each of the three series of monoaromatic sterane of this crude oil has one or two or three methyl on A or B or C ring. The structure of monoaromatic sterane could be drawn from the above description (refer to figures). By mass chromatogram, these three series of monoaromatic sterane are divided into two groups of compounds with low or high carbon number respectively due to the fact that they have undergone different heat evolution periods.

Taking account of the monoaromatic sterane with sterane and terpane parameters, this report correlates some oil sources and evaluate the maturity of one section. The mass chromatogram shows that there is relationship between Jing No.16 crude oil and An No.29 source rock. Similar is not only their distribution characteristics, but also all of their parameters. It proves that crude oil of ES₂ of this well is from ES₂ source rock. We have made monoaromatic sterane identification for four nonmarine source rocks in different depths of lower Cretaceous in a basin in the north of China, and discussed the heat evolution regularity, too. It is found that the relative content of monoaromatic sterane with low carbon number increases gradually along with depth, while that with high carbon number decreases. It shows that the low carbon number monoaromatic sterane is stable and high carbon number monoaromatic sterane unstable. And the latter is converted into low carbon number gradually with the depth. So the relative ratio of low carbon number could become the maturity indicator.