

低成熟生油岩中某些萜类化合物

姜乃煌 沈捷明 赵 坚

(石油部石油勘探开发科学研究院, 北京)

内容提要: 本文报道了在低成熟生油岩抽提物中的萜类化合物近20种。文中列出了这些化合物的特征质量碎片离子、分子量、分子式及定名。

主题词 低成熟生油岩 萜类化合物 生物标记化合物 萜烯类

第一作者简介: 姜乃煌 男 47岁 工程师 有机地球化学

我国陆相未成熟生油岩中, 萜类化合物非常丰富。这些化合物的检测和研究, 对于查明陆相地层的沉积环境, 原始有机物质的构成, 成岩作用及油源对比都有意义。

本研究选用的是我国第三系陆相生油岩样品, 埋深2771米。

实 验

将岩石粉碎, 过筛(80目)。用苯: 甲醇(1: 1)溶液浸泡两天, 后用超声波处理1小时, 滤出岩石固体, 取其滤液, 挥发干; 然后加正己烷, 用硅胶-氧化铝柱作层分层; 以正己烷作冲洗剂, 取出其分离物的溶液, 浓缩待测。

GC-MS 仪器为日本电子产JMS-D300 色质联用仪。色谱柱: OV-101, 0.25mm × 25m, 日本进口石英弹性柱。电离电压70eV, 离化电流300μA。升温: 160°—280℃, 6℃/分。

检 测 结 果

根据四环及五环萜类化合物的碎片裂解特点, $m/e191$ 质量碎片往往是萜类化合物质谱中的基峰或主要峰, 所以, 以 $m/e191$ 质量色谱图为根据, 对每一色谱峰作质谱研究。

化合物鉴定讨论

本文中鉴定出的许多萜类化合物, 在一般的低成熟和成熟的生油岩和原油中很少见到。由于缺乏标样, 鉴定工作只是根据国外发表的文献进行。笔者作如下的讨论:

A峰 分子离子为 $m/e262$ 。因存在 $m/e191$ 、177、163等离子, 应属于萜类化合物的结构, 可定为 C_{10} 三环双萜烷, 因为 $m/e191$ 并不是基峰, 本文定为降松香烷, 这便于与它的前驱物松香酸发生联系。

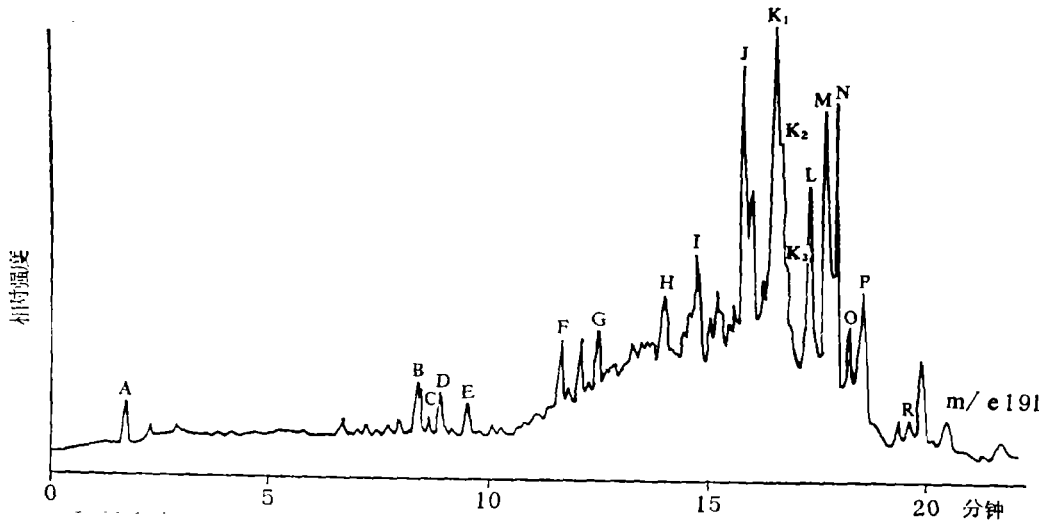


图1 我国某第三系生油岩 $m/e191$ 质量色谱图

在图上所标的峰号的质谱特征、分子式、分子量、卡瓦值见表1。

Fig. 1 $m/e191$ mass chromatogram of a Tertiary source rock sample of China. The molecular weights and formulas of peak showed in Fig. 1 are listed in Table 1

B、C、D、E四个峰 分子量都为330,除了C峰以外,主要的碎片离子为 $m/e109$ 、121、123、136、137、149、163、177、191、205、219、315等,确认为属于萜类化合物是可信的。但它们之间碎片离子的相对强度不一样,色谱的保留时间也不一样,说明它们之间存在着化学结构上的差别。根据出峰时间推测,*F. R. Aquino Neto*等在刚果的*Emeraud*油田石油中发现的 C_{24} 四环萜烷,相当于本文的E峰。至于C峰,作者还不清楚是否属于萜类化合物。

F峰 基峰为 $m/e191$,其它的碎片峰有 $m/e163$ 、175、217、231等,分子离子为 $m/e410$,可定为 C_{30} 萜烯,其详细结构不清。

G峰 基峰为 $m/e191$,其它的碎片峰为 $m/e149$ 、123、163等,可能是萜类化合物。 $m/e404$ 好象是分子峰,但是其分子量是404的话,很难设想其属于萜类化合物。

H峰 根据其碎片离子确定为萜类化合物是可信的。但它并不是单一萜类化合物分子的色谱峰,而是许多种化合物分子的混合的色谱峰,包括 C_{28} 萜烯、 C_{30} 萜烯、 C_{30} 萜烷,各自的结构也难以确定。

I峰 根据碎片离子可确定是属于萜类化合物,其分子量为378。作者推测可能为D环芳构化的 C_{28} 五环三萜烷。A碎片部分可产生 $m/e191$ 、177、163、149离子是一般萜烷碎片规律。有 $m/e205$ 离子,可能在A环或B环有一甲基。对于B碎片部分,由于D环的芳构化,所以产生 $m/e145$ 、131、117碎片离子。

J峰 根据碎片离子同样可确定为萜类化合物,但从分子离子峰看无疑是 C_{30} 、

表 1 低成熟生油岩中某些萜类化合物的质谱特征
Table 1 Mass spectral characteristics of some terpenoid
compounds in an immature source rock sample

峰号	特 征	质 量	碎 片	分子重	分 子 式	定 名	卡瓦指数				
A	109(100)	121(25)	123(95)	135(35)	137(60)	163(60)	177(23)	191(75)	C ₁₀ H ₁₄	降松香烷	1965.1
	247(35)	262(65, M ⁺)									
B	109(95)	121(20)	123(60)	136(25)	137(27)	149(25)	163(20)	177(30)	C ₂₄ H ₃₂	四环萜烷	2408.6
	191(100)	192(30)	205(15)	219(21)	315(30)	330(100, M ⁺)					
C	153(20)	167(25)	195(100)	330(25, M ⁺)					C ₂₄ H ₃₂	四环萜烷	2438.5
D	109(80)	121(15)	163(45)	191(100)	315(50)	330(80, M ⁺)			C ₂₄ H ₃₂	四环萜烷	2459.3
E	109(100)	121(80)	123(100)	135(60)	137(80)	149(60)	163(55)	177(95)	C ₂₄ H ₃₂	四环萜烷	2507.9
	191(25)	203(45)	205(50)	217(40)	231(85)	305(40)	330(50, M ⁺)				
F	191(100)	217(10)	218(25)	231(20)	410(50, M ⁺)				C ₃₀ H ₅₀	C ₃₀ 萜烯	2690.7
G	149(25)	151(15)	191(100)	231(10)	363(20)	389(25)	404(15, M ⁺)		不 清	不 清	
H	93(25)	107(30)	149(15)	151(50)	175(50)	177(15)	191(85)	205(50)	C ₂₀ H ₃₄	C ₂₀ 萜烯	2851.2
	231(75)	381(90)	396(100, M ⁺)	398(10)	410(15)	412(10)					
I	95(100)	109(85)	123(75)	131(45)	135(40)	137(50)	145(28)	149(50)	C ₂₄ H ₃₂	C ₂₄ 萜烯	2851.2
	151(35)	163(52)	165(10)	177(45)	189(35)	191(65)	193(30)	205(30)			
	207(20)	217(30)	231(25)	349(30)	364(15)	378(20, M ⁺)					

续表

峰号	特征		质		量		碎		片		分子重	分子式	定名	卡瓦指数
J	81(100)	93(50)	95(109)	107(60)	109(100)	121(60)	123(90)	135(45)			398	C ₃₀ H ₅₀	C ₂₉ 蒾烷	3003.5 } 3003.1
	137(60)	149(60)	151(25)	163(60)	165(25)	177(60)	179(25)	189(35)			410	C ₃₀ H ₅₀	藿-17(21)-烯	
	191(100)	203(45)	205(40)	217(35)	218(70)	231(55)	263(20)				412	C ₃₀ H ₅₂	C ₃₀ 蒾烷	
	398(25, M ⁺)		410(28, M ⁺)		412(28, M ⁺)									
K ₁	149(20)	151(15)	163(15)	189(25)	191(80)	205(100)	206(60)				410	C ₃₀ H ₅₀	藿-13(18)-烯	3055.5
	217(15)	218(25)	229(15)	365(10)	410(30, M ⁺)									
K ₂	109(50)	149(40)	191(100)	205(50)	217(70)	218(30)	393(40)	408(25, M ⁺)			408	不	不	清
K ₃	149(40)	163(20)	177(80)	191(100)	205(60)	218(80)	231(15)				398	C ₂₉ H ₅₀	C ₂₉ , 17α(H)蒾烷	3080.7 3073.4
	398(10, M ⁺)	410(18, M ⁺)	412(18, M ⁺)							410	C ₃₀ H ₅₀	C ₃₀ 蒾烯		
										412	C ₃₀ H ₅₂	C ₃₀ 蒾烷		
L	149(40)	151(30)	163(40)	177(45)	191(100)	217(15)	398(10, M ⁺)				398	C ₂₉ H ₃₀	C ₂₉ , 17β(H)莫烷	3116.3 3105.8
	410(12, M ⁺)									410	C ₃₀ H ₅₀	藿-12-烯		
M	109(20)	191(100)	398(30)	412(40, M ⁺)						412	C ₃₀ H ₅₂	奥利烷	3128.9	
N	191(100)	218(10)	412(29, M ⁺)							412	C ₃₀ H ₅₂	C ₃₀ , 17α(H)蒾烷	3137.5	
O	131(60)	147(10)	177(30)	213(25)	398(15, M ⁺)					398	C ₃₀ H ₅₀	17β(H), 21β(H)-蒾烷	3178.9	
P	109(20)	137(45)	149(20)	177(50)	191(100)	205(25)	412(25, M ⁺)			412	C ₃₀ H ₅₂	17β(H), 21α(H)-降莫烷	3179.4	
R	109(20)	137(80)	163(40)	191(100)	205(90)	231(20)	404(45)			426	C ₃₁ H ₅₄	22S-17α(H), 21β(H) 一升蒾烷	3254.6	

注: 括号外数字为碎片质量数, 括号内数字为相对强度。

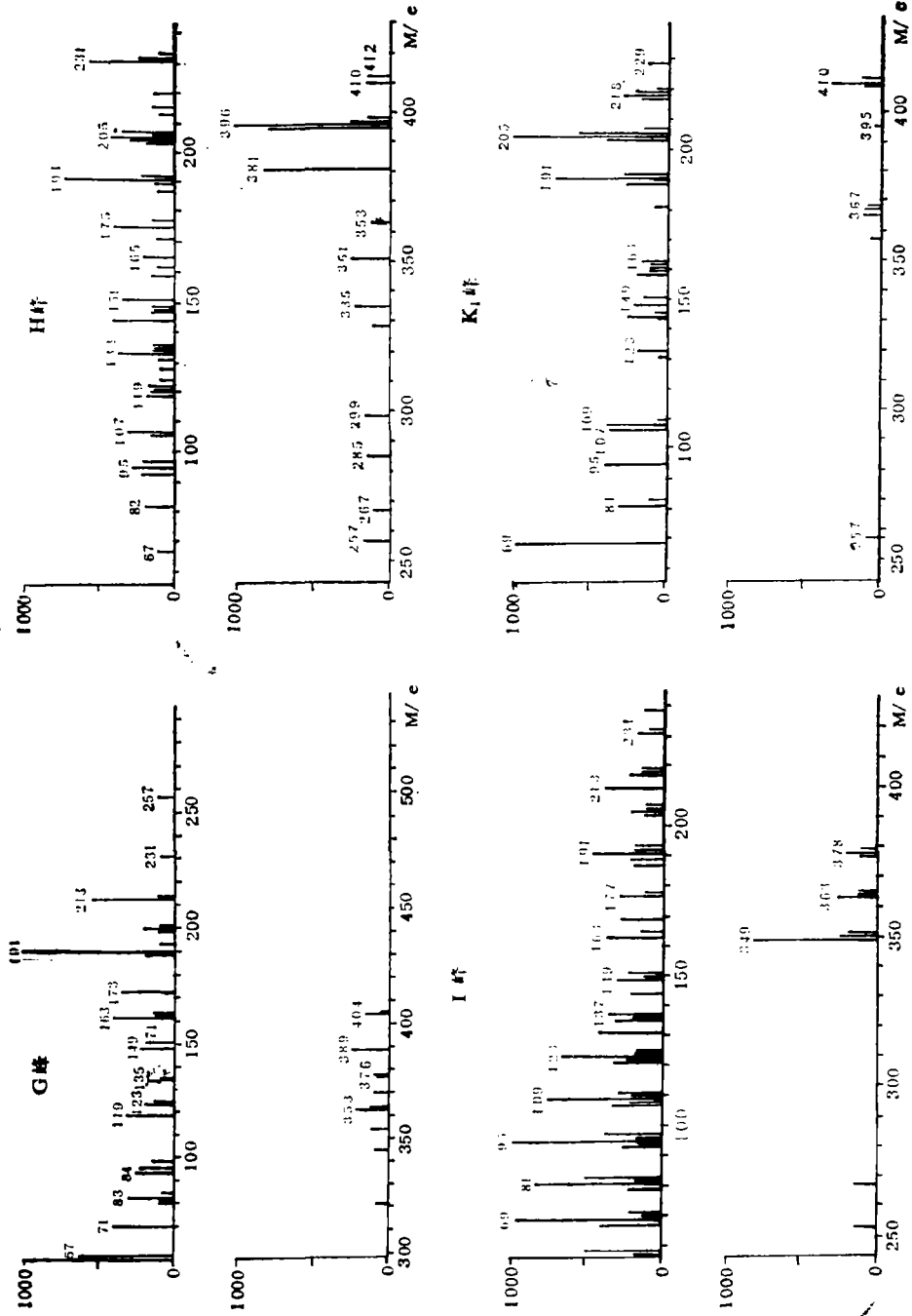


图 2 未成熟生油岩某些萜类化合物质谱图
 Fig. 2 Mass spectra of some terpenoid compounds in an immature source rock sample

C_{29} 萜烷类和 C_{30} 萜烯类化合物的混合色谱峰。根据 S.C.Brassell^[4] C_{30} 萜烯化合物可能是藿-17(21)-烯。而 C_{30} 萜烷的出峰时间可能与 P. J. Grantham^[6] 等的 R 峰相当。

K₁峰 根据 S.C.Brassell^[4] 和 Bernd R.T.Simoneit 提出的出峰次序(《Init. Reports. DSDP》, V.63 1981年 pp.837—853), 应该是新藿-13(18)-烯。从质谱图的主要碎片及相对强度来说也大致相当, 例如存在相对强度比较大 m/e 205 和 m/e 229 碎片离子。

K₂峰 根据 m/e 149、191、205 推测是属于萜类化合物。其分子离子是 m/e 408, 可能混有 8, 14-开环, D 环芳构化藿烷分子。

K₃峰 可能属于萜类化合物。是 C_{29} 萜烷、 C_{30} 萜烯、 C_{30} 萜烷分子的混合峰。

L峰 是萜烷、萜烯混合色谱峰。根据 Brassell^[2] 提出峰次序, 应该是新藿-12-烯, C_{29} 萜烷应该是 $C_{29}17\beta$ (H) 莫烷。

M峰 参照 P. J. Grantham^[4] 等提供的出峰次序和质谱各应属于奥利烷。

N、O、P、R峰 分别为 $C_{30}17\alpha$ (H) 藿烷, $C_{29}17\beta$ (H), 21β (H) 降藿烷、 $C_{30}17\beta$ (H)、 21α (H) 莫烷和 $C_{31}, 17\alpha$ (H), 21β (H) 升藿烷。因这些化合物常在生油岩和原油中出现, 就不作介绍了。

参 考 文 献

- [1] 姜乃煌, 1984, 根据萜烷, 甾烷地球化学参数确定生油岩成熟门限的方法, 大庆石油地质与开发, 2卷, 2期。
- [2] 尚慧芸, 姜乃煌, 1983, 陆相沉积盆地指相生物标记物及分子参数, 沉积学报, 1卷, 1期。
- [3] Aquino Neto F.R., et al., 1981, Occurrence and Formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum, Advances in Organic Geochemistry 1981, pp. 659—667.
- [4] Brassell S.C. et al., 1979, The origin and fate of lipids in the Japan Trench, Advances in Organic Geochemistry 1979, pp. 375—391.
- [5] Brassell S.C., 1981, Steroids and triterpenoids in deep sea sediments as environmental and diagenetic indicators, Advances in Organic geochemistry 1981, pp. 684—696.
- [6] Grantham P. J. et al., 1981, Triterpanes in a number of Far-Eastern crude oils, Advances in Organic Geochemistry 1981, pp.675—683.
- [7] Hussler, G., Connan, J., Albrecht, p.1984. Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils, Organic Geochemistry, V.6, p.33—49.

TERPENOID COMPOUNDS IN AN IMMATURE SOURCE ROCK

Jiang Naihuang Shen Jieming Zhao Jian

(Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

There are abundant terpenoid compounds in terrestrial immature source rocks of our country. A sample taken from Tertiary immature source rocks is analysed by GC—MS. It is identified that more than 20 terpenoid compounds in the sample, which are rarely observed in low-mature or mature source rocks.

The identified compounds are as follows:

The peak A is a C_{19} tricyclic terpane related to abietic acid and is thought to represent an evidence for the contribution of higher plant materials. The peak B, D, E are C_{24} saturated tetracyclic terpanes, and their m. w. are 330. The peak G belongs to C_{30} triterpene. The peak H is a mixed one which includes C_{29} and C_{30} triterpenes and C_{30} triterpane. The peak I belongs to a terpenoid compound also and is not clear in its structure. The peak K_1 is a neohop-13(18)-ene. The peak K_2 is identified as a terpenoid compound with unknown structure. The peak K_3 is also a mixed one which includes C_{29} 17 α (H) norhopane, C_{30} triterpene and C_{30} triterpane. The peak L is mixed one too and consists of C_{29} 17 β (H) normortane and neohop-12-ene. The other peaks such as N, O, P, R are the triterpanes which are common components in low mature or mature source rocks and crude oils.