

色谱 - 质谱分析在有机地球化学研究中的应用

李振广, 宋桂侠, 于佰林

(大庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712)

色谱 - 质谱分析在有机地球化学领域主要用来检测地质体中的生物标志物和分子化合物。生物标志物(biomarkers)指存在地壳和大气圈中, 分子结构与特定天然产物之间具有明确联系, 或与特定生物类别的分子结构之间具有相关性的天然有机化合物。

从 1982 年到 1992 年 10 年的时间共召开了五届全国有机地球化学会议, 每次会议都有生物标志物专题, 在五届的全国有机地球化学会议中共有论文摘要 1 491 篇, 和生物标志物有关的论文达 300 多篇, 占论文总数的 20%。从 1994 年到 2002 年共召开了四届全国有机地球化学会议, 生物标志物和分子化合物仍为单独专题, 但数量已经明显减少, 从第六届到第九届全国有机地球化学会议中共有论文摘要 1 347 篇, 分子地球化学方面论文 100 篇略多, 占论文总数 10% 以下, 表明这一阶段生物标志物研究已经达到平衡阶段, 进入了和生产科研密切相关的应用阶段。有关生物标志化合物的著作有曾宪章、梁狄刚编著的《中国陆相原油和生油岩中的生物标志物》(1989, 甘肃科学出版社), 王铁冠等著的《生物标志物地球化学》(1990, 中国地质大学出版社), 王培荣主编的《生物标志物》(1993, 石油工业出版社), 《非烃地球化学》(2002, 石油工业出版社)以及傅家谟、盛国英译的《化石燃料生物标志物 - 应用与谱图》(1987, 科学出版社), 王铁冠等译的《沉积纪录中的生物标志物》(1991, 科学出版社), 姜乃煌等译的《生物标记化合物指南》(1995, 石油工业出版社)以及王培荣、周光甲主编的石油地质培训讲义“生物标志物地球化学”都是研究和应用生物标志物的重要成果和参考资料。

中科院广州地球化学研究所有机化学重点实验室“地质体分子标志物的研究”, 在地质体中发现了羊毛甾烷、含硫羊毛甾烷、丛粒藻烷、未知卟啉等新生物标志物; 开展一系列新的分子标志物的地球化学应用研究, 首次综合应用多项生物标志物指标, 划分中国湖相原油和沉积物的沉积环境; 提出了高硫未成熟油的非干酪根成因理论及其证据; 将生物标志物的概念和理论拓展到环境地球化学领域, 鉴定出追踪各种污染源的分子标志物。上述研究成果, 深化了我国陆相生油理论, 获 1999 年国家自然科学三等奖。

目前色谱 - 质谱分析已经成为有机地球化学研究中不可缺少的工具, 下面对其应用进行阐述。

1 饱和烃生物标志物的应用

地质体中的饱和烃馏分分析是色谱 - 质谱应用得最多、最成熟的分析方法, 该方法于 1991 年就颁布了石油天然气行业标准(SY 5258 - 91 生物标志物色谱 - 质谱分析鉴定方法), 国家标准《沉积有机质和原油中生物标志物气相色谱 - 质谱分析方法》即将颁布。目前发表的有关生物标志物的论文 85% 以上都是关于饱和烃方面的文章。色谱 - 质谱对生物标志物的分析和研究能不断的扩展和深入, 并紧密和油气勘探相结合是生物标志物的特点所决定的。生物标志物本身的相对含量或比值, 构成了有机地球化学的应用指标, 这些指标可以分为 3 类:

(1) 构型指标, 它是某种化合物不同构型的比值所确定的。较为常用的是甾烷、萜烷的异构化指标。国内外通过研究了大量的自然演化剖面 and 不同成熟度原油一般认为: 甾烷的 $\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S / (20S + 20R)$ 升藿烷的 $22S/22R$ 、莫烷/藿烷都是指示烃源岩和原油成熟度较好的构型指标。Kenneth E. Peters 和 J. Michael Moldowan 认为: 在成熟阶段, 升藿烷的 $22S/(22S + 22R)$ 比值由 0 增加到 0.6 左右, 0.57 ~ 0.6 为均衡状态。甾烷 $\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S / (20S + 20R)$ 从未成熟到成熟范围特征明显, 考虑到其它 C_{29} 甾烷异构体和 4-甲基甾烷峰对 $\alpha\alpha\alpha C_{29} 20S$ 的干扰, 该参数最好用 GC - MS - MS 检测, 该值 0.52 ~ 0.55 为平衡状态。值得注意的是除成熟度外, 其它一些因素也可能影响甾烷异构化比值。Moldowan 等对德国南部的下托尔辛阶地层, Huang 对西非近海富有机质的湖相岩石的研究已证实岩相对 C_{29} 甾烷 $20S / (20S + 20R)$ 值的影响。另一方面, 原油中部分甾烷的生物降解可造成 C_{27} 、 C_{28} 、

C_{29} 甾烷 $\alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$ 比值增至 0.55 以上。这可能是由于细菌选择性消耗 $\alpha\alpha\alpha 20R$ 的缘故。

(2) 比率指标, 是生物标志物之间的比值, 大部分由同系化合物构成。这一类指标也是生标研究中用得最多的指标。如甾烷的 $\alpha\alpha\alpha C_{27}R$ 、 $\alpha\alpha\alpha C_{28}R$ 、 $\alpha\alpha\alpha C_{29}R$ 之间的比值反映了母质类型; $Ts/(Ts + Tm)$ 是常用的指标, 沉积环境对其有一定影响, 适用于未成熟到成熟, 或过成熟阶段。在评价来自同一有机相中相同源岩的原油时, 该指标是最可靠的成熟度指标。该指标对粘土催化剂反应很敏感。重排甾烷/规则甾烷(最好用 GC-MS-MS 检测, 可排除共溢出的干扰)指标成熟早期到成熟范围特征性不明显它主要取决于沉积环境; 伽马蜡烷/ C_{30} 藿烷, 主要表征沉积环境。这类指标很多, 国内外学者根据不同盆地的特点总结了很多有价值的比率指标。

(3) 指纹指标, 主要指能说明输入有机质的母源物质或特殊沉积环境的单个生物标志化合物。这类指标的应用意义不在于化合物的含量的多少, 其存在与否的定性识别就能判断问题, 所以称其为指纹是很贴切的。萜烷类: 四环二萜烷类生源为裸子植物类, 最早出现于中、晚泥盆世。二环、三环二萜烷及其芳构化化合物生源为裸子植物南美杉属(贝壳松类), 自早一中侏罗世开始出现。五环三萜类生源为被子植物类, 在早白垩世开始出现, 如奥利烷、鸟散烷和羽扇烷等; 双杜松烷, 生源为高等植物的树脂, 首次出现在早第三纪。五、六、七和八环萜烷在西加拿大盆地只出现于下白垩统 Ostracode 层生油岩和原油中(先质不祥), 国内王培荣等在白垩纪地层中也有检出。甾烷类: 甲藻甾烷, 生源为甲藻, 主要开始出现在三叠系, 目前在古生界也有怀疑是甲藻类生物化石出现。甲基甾烷, 3-和 2-甲基甾烷源于原核生物(细菌)。古生界和前寒武系烃源岩生成的原油中, 以 3-和 2-甲基甾烷占优势。中、新生界原油中以 4-甲基甾烷为主。 C_{26} -降胆甾烷类中 24-降胆甾烷源自硅藻类, 硅藻最早出现在侏罗纪, 而后在晚白垩世大量繁衍。类异戊间二烯烷烃, 丛绿藻烷, 生源为丛绿藻, 开始出现在侏罗纪。正构烷烃, 具 $nC_{15} \sim nC_{20}$ 烷烃优势, 且有奇偶优势, 类异戊间二烯烷烃浓度极低, 生源为类粘球藻等, 繁盛于奥陶纪。伽马蜡烷的重碳同位素值及微生物学均表明生活于化跃面及其底部厌氧环境中的纤毛虫是伽马蜡烷的重要来源, 由于以绿硫细菌等微生物为食物源的纤毛虫生活于分层的水体中, 因而伽马蜡烷是水体分层的标志。

2 芳烃化合物的应用

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, 芳烃化合物具有不同的特征。一是芳烃化合物种类多, 包括多环芳烃(萘、菲等系列)、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, 近 20 个系列几百种化合物。另一个特征就是芳烃化合物质谱图简单, 鉴定化合物类较易, 确定准确结构较难。值得注意的是同一种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。如分子离子为 274 即可能是 C_{20} 的烷基苯, 也可能是 C_{21} 的三芳萜类, m/z 为 $154 + 14n$ 的系列化合物可能为联苯、氧茚、1,2-二氢化茚系列。对于芳烃化合物我们同样可以研究其油源及烃源岩的生烃母质, 沉积-成岩环境, 成熟度等, 由于其抗氧化和抗降解能力强于饱和烃所以有些芳烃指标有其独特的优势。

侯读杰、王铁冠(1998)对生油岩和原油中常见化合物的生源意义进行了研究, 卡达烯、惹烯、海松烯等来自高等植物生源; 芳构化甾烷、脱 A-单芳甾烷来自藻类; 芳构化三环萜烷系列来自菌藻类; 芳构化藿烷、苯并藿烷来自细菌类。烷基苯系列、脱羟基维生素 E、萘、菲等多环芳烃属未知生源。

姜乃煌等(1994)根据数百个岩石和原油芳烃色谱质谱分析数据, 对不同沉积环境中芳烃的分布进行了探讨, 把原油和生油岩中的部分芳烃化合物分为与陆生植物有关的芳烃, 诸如卡达烯、脱氢松香烷、西蒙内利烯、惹烯、海松烯等。与盐湖相地层有关的芳环稠和噻吩化合物, 4-甲基二苯并噻吩、2-甲基二苯并噻吩、1-甲基二苯并噻吩。与沉积相有关的芳烃为单芳甾烷和三芳甾烷三大类。

张敏等(1999)对塔里木盆地典型原油噻吩类化合物含量和组成特征研究, 发现不同类型原油苯并噻吩和二苯并噻吩系列化合物占芳烃化合物的百分含量相差明显, 海相油含量最高, 湖相油次之, 而煤成油最低。他们提出了 4-甲基二苯并噻吩/二苯并噻吩、(2+3)-甲基二苯并噻吩/二苯并噻吩比值是区分海相油和湖相油新的有机地球化学参数。二苯并噻吩系列化合物最大烷化度表明海

相油呈现出高烷化度,而陆相油则表现为低烷化度,即从海相泥灰岩原油、海相碳酸盐岩原油到湖相油和煤成油依次减少。这是因为富硫与贫硫干酪根在生烃过程中的环化作用或支链化作用程度差异所造成的。

魏志彬等(2001)选择库车坳陷和雅布赖盆地两个烃源岩热演化系列,在GC-MS分析的基础上探讨了二苯并噻吩类成熟度参数,如MDR-4(4-甲基二苯并噻吩/二苯并噻吩)、MDR-2,3、(2-+3-甲基二苯并噻吩/二苯并噻吩)MDR(4-甲基二苯并噻吩/1-甲基二苯并噻吩)等的热演化特征,首次提出利用甲基二苯并噻吩分布指数MDBI $[4\text{-甲基二苯并噻吩}/(2\text{-苯并噻吩}+1\text{-甲基二苯并噻吩}+(2\text{-}+3\text{-甲基二苯并噻吩})+4\text{-甲基二苯并噻吩})]$ 作为研究区有效的新型成熟度标尺。结果表明,在成熟至高成熟阶段MDR-4和MDR-2,3主要受热力作用控制,在研究区应用效果良好;MDBI与其他有效成熟度参数间的相关系数矩阵证实,在 R_o 0.67%~1.22%范围内,MDBI是可靠的成熟度定量标尺,而且尤其适合于 II_2 和I有机质。该指数有望为原油热成熟度的判识提供一个新的途径。

罗建等(2001)认为,二苯并噻吩由于具有对称的分子结构,因此具有很宽的热成熟范围,而且由于其在各类烃源岩中的广泛分布,如果二苯并噻吩系列化合物随热演化变化而发生规律性的变化,则其不失为一个良好的成熟度指标。通过对巴彦浩特盆地石炭系的系统取样和分析,发现4,6-二甲基二苯并噻吩、2,4-二甲基二苯并噻吩、1,4-二甲基二苯并噻吩随石炭系埋深增加而规律性变化。初步的研究表明,二苯并噻吩系列化合物随热成熟度增高而变化的规律性很强,并且与镜质体反射率间存在着良好的线性关系。因此,二苯并噻吩系列化合物可能在烃源岩成熟度研究中有着很好的应用前景。

3 非烃化合物的应用

非烃生物标志物是含氧、氮、硫原子的烃类化合物。由于非烃类有机化合物极性大、含量较低,难于分离鉴定,目前人们对非烃化合物的研究远不如烃类化合物,特别是对于含氧化合物的研究更少,我国的非烃化合物在有机地球化学中的研究起步于20世纪90年代中期。

3.1 含氧化合物的应用

色谱-质谱对于有机含氧化合物的研究大致分为两种类型,一类是酸性含氧化合物,如脂肪酸、环烷酸和酚类等,一般统称为石油酸;另一类是中性含氧化合物,如醇、酮、醛和酯等。江汉石油学院分析测试中心在含氧化合物方面做了很多工作,王培荣教授主编了《非烃地球化学和应用》一书,该书对含氧化合物的分析鉴定及应用探索是非常有价值的。王占生、王培荣等对陆相烃源岩中含氧非烃的化学组成特征进行了研究。通过对辽河、江汉等7个盆地不同凹陷的16个烃源岩样品,母质类型主要为 II 和 I 型, R_o 范围0.33%~0.85%,包括咸水、半咸水及淡水湖相沉积环境进行研究。结果表明正构酸性非烃中含量最丰富的是正构一元脂肪酸,其碳数分布为 C_8 或 C_9 至 C_{30} ~ C_{36} 分布具奇优势,呈单峰型或双峰型两种,未熟烃源岩以双峰型为主。正构脂肪酸的碳数与生源有关,样品正构脂肪酸的分布 $\sum nC_{18}^-/\sum nC_{18}^+$ 平均值为14.8,推测未熟烃源岩的生源母质以低等水生生物藻类为主。正构一元醇分布不如正构一元脂肪酸那样有规律。

汪双清、林壬子等(2001)选择辽河油田4个地区共10个稠油样品中的小分子非烃化学组分进行了较系统的地球化学剖析,结果表明含氧化合物是其主要成分,含氮、硫化合物甚微,未检出磷化合物。在10个样品中,酸性馏分均占总可溶性非烃馏分的47%以上,其中直链脂肪酸占气相色谱可检测物的96%以上。直链脂肪酸的分布在每个样品中几乎相同,有着从8到30的宽碳数范围。饱和直链脂肪酸的碳数分布以十六烷酸为主峰,其次为十八烷酸和十四烷酸,其余组分含量较低。在整体上是低碳数部分具有很强的偶奇优势。而在高碳数($>C_{30}$)部分偶奇优势有所减弱。这是一种在以菌藻来源为主的近代和现代沉积物中很常见的碳数分布特征。而较丰富的高碳数组分的检出代表了陆源有机质对酸性馏分的贡献。除饱和直链脂肪酸外,不饱和直链脂肪酸也比较丰富,它们分别是十六碳烯酸(棕榈油酸)、十八碳烯酸(油酸)和十八碳二烯酸(亚油酸)。未检出其它不饱和脂肪酸。在生物体中,十八碳烯酸和十六碳烯酸均是细菌中的丰富有机酸,而十八碳二烯酸则在鞭毛

藻和淡水藻类中相当丰富。因此,这种富有选择性的不饱和有机酸在辽河稠油中的高含量检出指示了菌藻类生物体对其非烃组分的重要贡献。

五环三萜类羧酸在辽河稠油中含量低微,但包括 C_{28} 、 C_{30} 、 C_{31} 和 C_{32} 4 个碳数的组分,一般认为 $C_{30} \sim C_{32}$ 藿烷酸的最可能的先质是细菌藿四醇及其氨基取代物。然而,单纯的细菌生物先质来源不能解释这里丰富的 C_{28} 组分和莫烷酸系列的存在。类似的五环三萜类羧酸分布也出现在绿河油页岩中,它们是细菌直接对相应五环三萜烃类化合物降解的产物,表明辽河稠油很可能在储层中遭受了强烈的生物降解。此外他们还对酮类化合物、甾醇化合物的检出及地球化学意义进行了讨论。辽河稠油中有着以含氧化合物为主的丰富的非烃化合物类型,正构脂肪酸是其主要组分。多种类型含氧化合物的存在和分布特征表明,辽河稠油经历过较强的生物降解和水洗作用,并接受了明显的后期菌藻类有机质注入。

3.2 有机含氮化合物的研究

有机含氮化合物的研究我国开展于 20 世纪 90 年代中期,吡咯类化合物最显著的地球化学意义是可作为一种新型的油气运移示踪剂。近年来由于含氮化合物在石油运移示踪方面发挥了其特有优势,其研究很活跃,近年来发表的文章数量不断增加。刘洛夫、张敏、朱扬明等分别在 1997 年的《科学通报》发表了有关咪唑类化合物在油气运移研究中的应用初探,原油中的咪唑类化合物,塔里木盆地不同成因原油吡咯氮化合物的地球化学意义的论文。李素梅等(2002)对低熟油、烃源岩中含氮化合物分布规律及其地球化学意义,原油中吡咯类化合物的地球化学特征及其意义(1999),原油中吡咯类含氮化合物的分布型式(2000)做了有益的探索和研究。她们对不同类型原油的实验结果表明:原油中存在咪唑、苯并咪唑及二苯并咪唑 3 类吡咯类化合物,且以前两类为主。咪唑、苯并咪唑的分布型式除与原油母质类型有关外,还受油气运移及热成熟作用的影响。高等植物输入较多的原油相对富集烷基苯并咪唑和二苯并咪唑;油气运移距离增加,咪唑系列相对富集;成熟度增加,低分子量化合物富集。由于原油中吡咯类化合物的取代位优先且局限于某些特定的部位,所以其分布型式存在多种同分异构体。不同的同分异构体可能与干酪根先质的结构有关。

通过对中性含氮化合物研究的不断深入,人们认识到尽管有机氮化合物应用于油气运移研究取得了很多成果,但在应用这些参数的过程中仍然存在着与理论研究相违背的事实。迄今尚未发现现象常规生标那样的能够指示有机质生源构成和沉积相的中性氮化合物。有足够证据表明,热成熟度对中性氮运移参数的影响程度不容忽视。王青春等(2002)通过对生油岩样品中的中性氮系列化合物含量和组成变化的系统研究,指出了含氮化合物的热演化规律和形成机制。含氮化合物是沉积有机质成岩演化的产物,其含量和组成明显受控于有机质成熟度。1-甲基/4-甲基咪唑、苯并[a]咪唑/苯并[c]咪唑等比值可作为成熟度参数。

黄海平等(2002)研究认为,生物降解作用对原油中苯并咪唑含量和分布都有明显的控制作用,随生物降解作用程度增强,原油中苯并咪唑含量明显降低,这一过程发生在类异戊二烯完全消失之前。苯并咪唑 3 个异构体中氮部分遮蔽的苯并[a]咪唑最易受生物降解作用的影响,而苯并[b]咪唑则有较强的抗生物降解作用能力,苯并[b]咪唑/苯并[a]咪唑比值与 $C_{30} \alpha\beta$ 藿烷/($P_i + P_k$)值有良好的对应关系,能敏感指示原油的生物降解作用程度。更重要的是,苯并咪唑比值随生物降解作用程度增加而降低,表明这个参数不能指示生物降解油的运移距离。因此,应用咪唑类地球化学指标时必须综合考虑源岩沉积相成熟度和保存条件等因素。

4 沥青质的色谱-质谱研究

许冠军等(2003)对沥青质经钨离子催化氧化法(简称 RICO)等前处理后,经 GC-MS 分析测定其生物标志化合物和沥青质分子结构信息。研究了已知为同源的 3 个酒泉盆地原油和同源但生物降解程度不同的 3 个吐哈盆地原油样品中的沥青质,初步验证键合在同源样品沥青质中的生物标志化合物尤其是甾烷类是相似的,与饱和烃中游离的生物标志化合物具一定的可比性,与生物降解程度无关。报道了对一个严重生物降解原油的应用实例。通过 RICO 法处理沥青质,研究键合在沥青质中

的生物标志化合物及苯羧酸甲酯等有关沥青质分子结构的信息, 此方法可能是进行油源对比研究的一个新途径, 该法对研究严重生物降解原油油源的作用更为突出。

马安来等(2004)运用 RICO 技术(钕离子催化氧化法), 研究了轮南和塔河油田以及 TD2 井稠油沥青质。轮南和塔河稠油沥青质的分子结构中, 键合在沥青质芳核结构中的官能团以烷基侧链为主, 烷基桥次之, 此外还有一定的支链烷烃及生物标志物, 这些化合物绝大多数是以 C—C 键键合在沥青质结构中的。沥青质中的芳核体系大多以萘、菲、联苯型为主, 高度缩合的芳核结构较少。沥青质的 RICO 产物具有较高的一元和二元酸比值, 甾烷酸的异构化参数均大于 0.40, 表明具有较高的成熟度; 一元酸和甾烷酸的分布均与典型寒武系生源的 TD2 井稠油具有明显的差异, 指示轮南和塔河油田稠油源于中上奥陶统烃源岩。

色谱质谱分析技术无论是过去、现在还是将来都是有机地球化学研究中其他分析手段无法替代的, 相信随着高温技术和制备技术的发展, 它的检测对象将更为广泛, 高分子量生物标志物检出等, 必将对有机地球化学研究起到推动作用。

参考文献:

- [1] 彼得斯 K E, 莫尔多万 J M. 生物标记化合物指南. 姜乃煌等译, 北京: 石油工业出版社, 1995.
- [2] 王培荣. 非烃地球化学和应用. 北京: 石油工业出版社, 2002.
- [3] 王培荣, 林壬子. 具有时代意义的生物标志物研究, 中国石油天然气集团公司油气地球化学重点实验室文集, 第一集. 北京: 石油工业出版社, 2000. 120-126.
- [4] 候读杰, 王铁冠. 质谱学报, 1998, 19(2): 43-53.
- [5] 姜乃煌, 黄第藩, 宋孚庆, 等. 石油学报, 1994, 15(3): 42-50.
- [6] 陈致林, 李素娟, 王 忠. 沉积学报, 1997, 15(2): 192-197.
- [7] 朱扬明, 张洪波, 傅家谟, 等. 石油学报, 1998, 19(3): 33-37.
- [8] 张 敏, 张 俊. 沉积学报, 1999, 17(3): 121-126.
- [9] 罗 健, 程克明, 付立新, 等. 石油学报, 2001, 22(3): 27-31.
- [10] 徐冠军, 张大江, 王培荣. 科学通报, 2003, 48(4): 400-404.
- [11] 汪双清, 林壬子, 梅博文. 石油学报, 2001, 22(1): 36-40.
- [12] 黄海平, 任芳祥, S R Larter. 科学通报, 2002, 47(16): 1271-1275.
- [13] 王青春, 朱扬明, 贺 萍, 等. 地质地球化学, 2002, 30(4): 15-19.
- [14] 马安来, 张水昌, 张大江. 天然气地球科学, 2004, 15(2): 144-148.
- [15] 魏志彬, 张大江, 张传禄, 等. 地球化学, 2001, 30(3): 242-246.
- [16] 李素梅, 庞雄奇, 黎茂稳, 等. 地球化学, 2002, 31(1): 1-6.
- [17] 李素梅, 张爱云, 王铁冠. 石油与天然气地质, 2000, 21(2): 118-122.

Application of GC-MS to Organic Geochemistry

LI Zhen-guang, SONG Gui-xia, YU Bai-lin

(Exploration and Development Research Institute of Daqing Oil Field Company Ltd., Daqing 163712, China)

Abstract: The application of a GC-MS to organic geochemistry is reviewed in this paper. This GC-MS has been applied in some aspects such as saturated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and non-hydrocarbon and asphaltenes biomarkers in recent years.

Key words: GC-MS; Organic geochemistry; Application