

克拉玛依原油中的类胡萝卜素及其地球化学特征

蒋 助 生

(新疆石油管理局勘探开发研究院)

气相色谱-质谱分析结果表明,克拉玛依原油中的类异戊二烯烷烃、甾烷、萜烷等生物标志化合物十分丰富。特别使人感兴趣的是,在这些原油中普遍存在 β 胡萝卜素,个别样品的 β 胡萝卜素含量高达30%以上(按峰面积归一化计算),这的确是极不寻常的。

在美国科罗拉多州和怀俄明州的格林河(Green River)页岩中早已发现过 β 胡萝卜素。近几年来,在我国沾化凹陷的原油和沉积岩中(史继扬,1982)以及二连盆地的油砂中(梅博文,1982),也发现了 β 胡萝卜素。本文报道的是克拉玛依原油中的 C_{10} 至 C_{40} 类胡萝卜素。除了已有人鉴定过的 β 胡萝卜素以外^[1],本文还提供了 γ 胡萝卜素和其他一些同系物的气相色谱-质谱鉴定资料,并根据它们在地质体中的分布和演化特征,探讨了沉积环境、热演化、氧化和生物降解作用对它们的影响。

一、实 验 条 件

1. 样品 样品采自克拉玛依油田各产油层有代表性的原油、油砂和沥青。

2. 样品的预处理 样品的预处理流程如图1。

3. 气相色谱-质谱-计算机操作条件 所用仪器是美国 FINNIGAN-MAT 有限公司的 4021 C 型 GC-MS-DS 系统,包括 9610 型气相色谱仪,4000 型四极质谱仪和整套 2000 型 INCOS 数据系统,其操作条件如下:

(1) 气相色谱 柱:30米 $\times$ 0.25毫米,内涂SE 30的熔融石英毛细管柱。载气:氦气。柱前压力:8磅/平方英寸。进样口温度:300 $^{\circ}$ C。柱温度:120—300 $^{\circ}$ C,以2 $^{\circ}$ C/分的速率升温到300 $^{\circ}$ C后,恒温。色谱质谱接口:毛细管柱直接导入离子室,温度260 $^{\circ}$ C。进样分流比:1:20。

(2) 质谱 真空度:(1~2) $\times 10^{-7}$ 毫米汞柱。离子源:电子轰击,温度250 $^{\circ}$ C。发射电流:250微安。电子能量:70电子伏。电子倍增器电压:1250伏。质量扫描范围:40至600质量单位。扫描速度:两秒一次。扫描稳定时间:50毫秒。分辨能力:全范围内都是1质量单位。

二、质 谱 鉴 定 结 果

类胡萝卜素的前身可能是类胡萝卜素。自然界中的类胡萝卜素化合物,是存在于许

多植物和动物脂肪中的色素(脂色素)。通常的胡萝卜素大约含有15%的 α 胡萝卜素, 85%的 β 胡萝卜素和微量(0.1%)的 γ 胡萝卜素, 它们的分子式都是 $C_{40}H_{56}$, 其结构式如图2^[2]。

类胡萝卜素可以看成是类胡萝卜素的全氢化产物, 电子轰击后都产生 $m/e125$ 的离子(图3)。因此, 用 $m/e125$ 单离子扫描获得的质量色谱图, 可以迅速地确定类胡萝卜烷的存在。图4是风3井原油中支链—环烷烃的 $m/e125$ 质量色谱图和再现总离子流图。

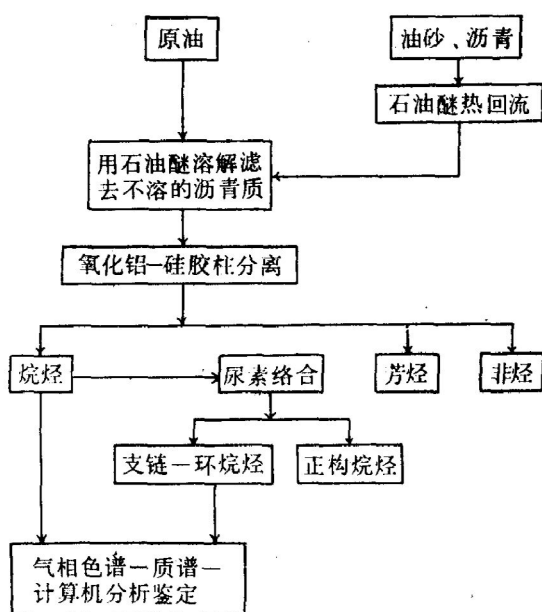


图1 样品的预处理流程

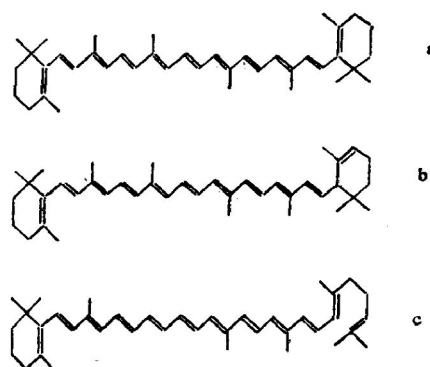


图2 胡萝卜素的化学式

- a. β 胡萝卜素(含有两个 β 紫罗兰酮环);
 b. α 胡萝卜素(含有一个 β 紫罗兰酮环和一个 α 紫罗兰酮环);
 c. γ 胡萝卜素(只含有一个 β 紫罗兰酮环)。

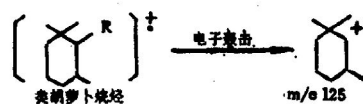


图3 $m/e125$ 碎片的产生

1. β 胡萝卜烷的鉴定

β 胡萝卜烷的分子式为 $C_{40}H_{78}$, 分子量为558, 结构式如图5。克拉玛依原油中的 β 胡萝卜烷的质谱图(图6), 同美国格林河页岩中的 β 胡萝卜烷相同^[1]。其特征离子碎片的相对强度见表1, 可能的开裂方式见图7。

表1 β 胡萝卜烷特征离子相对强度

m/e	55	69	83	97	111	125	543	558
相对强度	45	100	45	30	28	62	1	7

2. γ 胡萝卜烷的鉴定

在 β 胡萝卜烷前面流出的一个组分(图4中19峰), 其质谱图(图9)与 β 胡萝卜烷相似, 但基峰是 $m/e57$ 而不是69, 分子离子峰是 $m/e560$ 而不是558(比 β 胡萝卜烷多

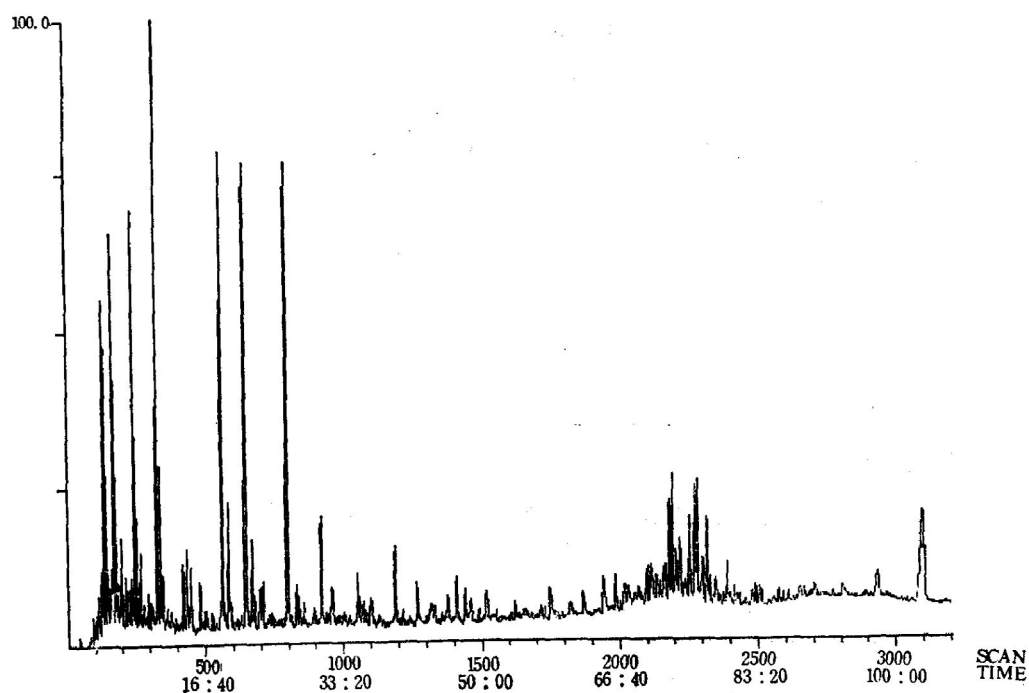
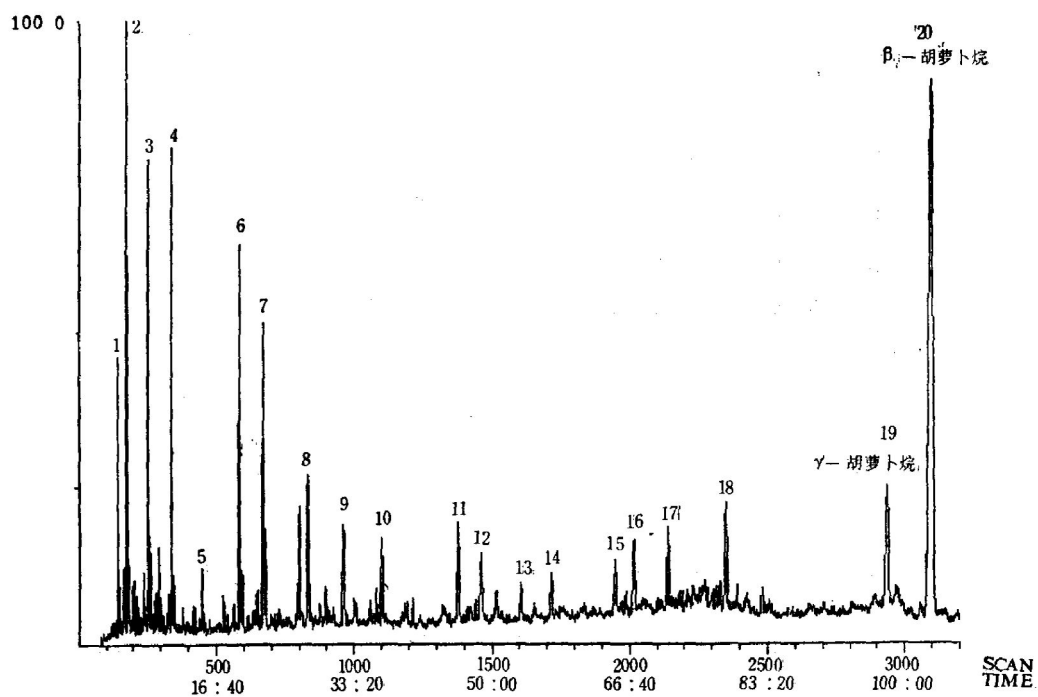


图4 风3井原油中支链一环烷烃的 m/e 125质量色谱图(上)和再现总离子流图(下)

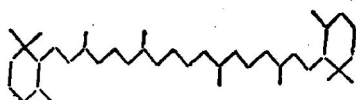
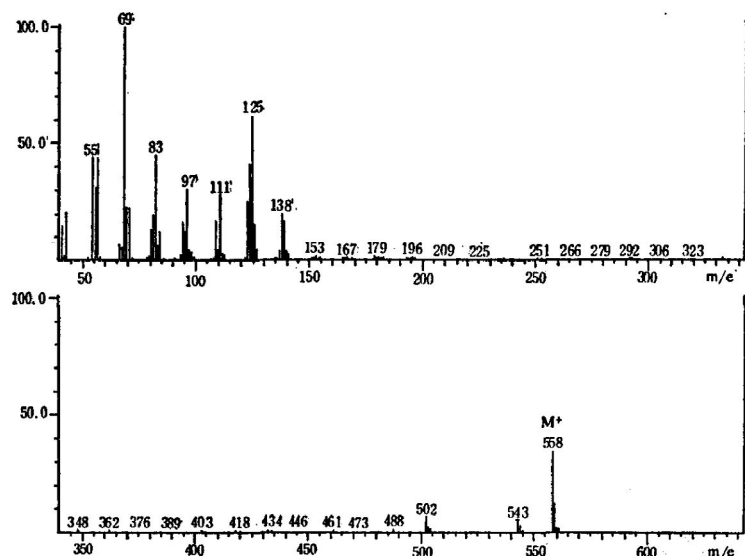
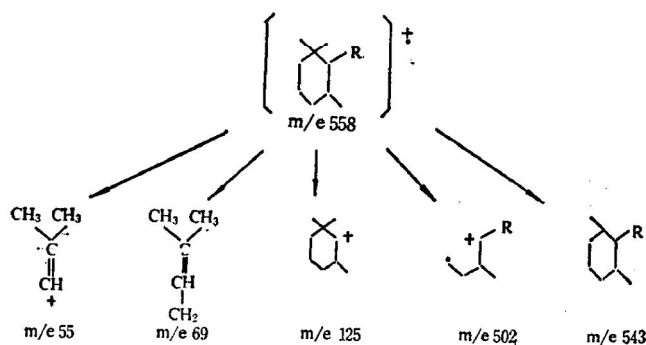


图5 β胡萝卜素的结构式

图6 克拉玛依原油中的 β 胡萝卜烷的质谱图图7 β 胡萝卜烷可能的开裂方式

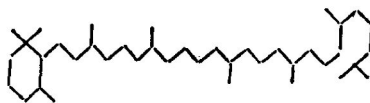
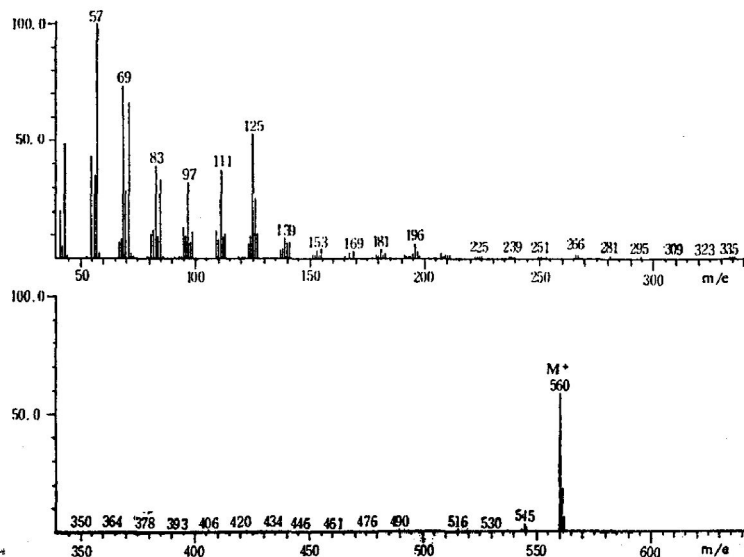
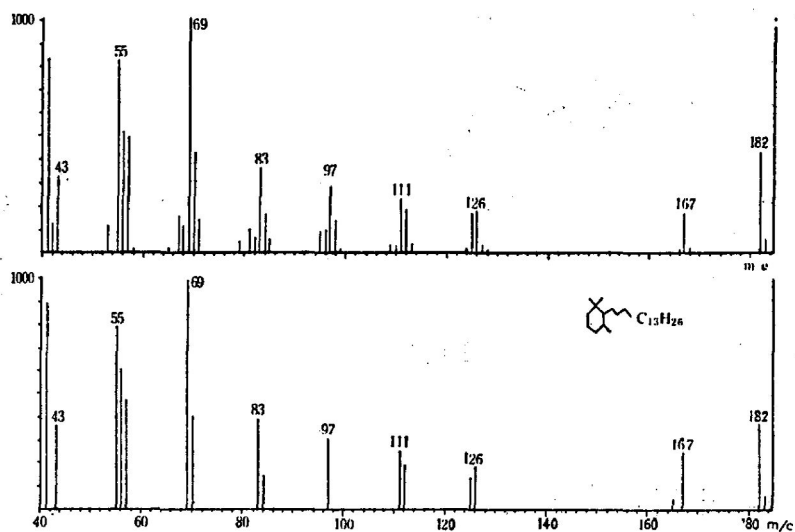
两个氢原子),它很可能是 γ 胡萝卜素的全氢化产物 γ 胡萝卜烷。其结构式如图8,特征离子的相对强度见表2。

表2 γ 胡萝卜烷特征离子相对强度

m/e	57	69	83	97	111	125	545	560
相对强度	100	71	39	31	38	52	0.7	12

3. C_{10} 至 C_{35} 类胡萝卜烷的鉴定

这一系列化合物的质谱图与 β 胡萝卜烷相似,主要离子为 m/e 55、69(100%)、83、97、111、125、 M^+-15 和 M^+ 。分子式为 C_nH_{2n} 。其中 $C_{13}H_{26}$ 和 $C_{15}H_{30}$ 可以通过INCOS系统的谱库检索得到确认,图10和图11是这两种化合物的质谱与标准质谱的对比图。

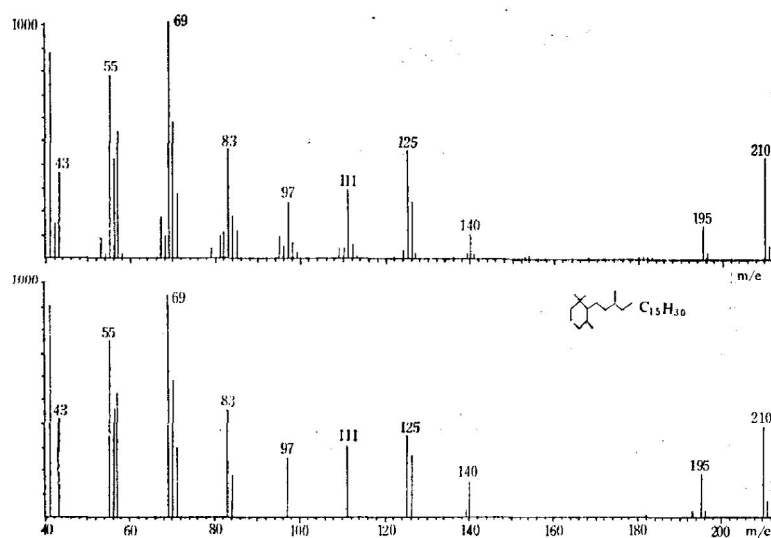
图8 γ 胡萝卜烷的结构式图9 克拉玛依原油中的 γ 胡萝卜烷的质谱图图10 类胡萝卜烷 $C_{13}H_{26}$ 质谱对比图

上, 克拉玛依原油中的类胡萝卜烷 $C_{13}H_{26}$ 下, 1,1,3-三甲基,2-丁基-环己烷标准质谱

三、地球化学特征

1. 热演化作用的影响

克拉玛依原油中的类胡萝卜烷, 其分布特征可划分为三种类型。第一种, β 胡萝卜烷含量最大, C_{33} 、 C_{30} 和 C_{29} 次之, 含量随着碳原子数目的减少而降低。第二种, 以 C_{13} —

图11 类胡萝卜素 $C_{15}H_{30}$ 质谱对比图

上, 克拉玛依样品 下, 标准化合物

C_{10} 类胡萝卜素占优势, 含量随着碳原子数目的增大而降低, β 胡萝卜素含量很小。第三种, 介于前两种之间。这三种类型之间的差异, 可以解释为 β 胡萝卜素受热演化作用的结果。假定 β 胡萝卜素是母体, 而分子量较低的同系物是其热降解产物, 那么第一种分布可能反映热演化程度较低, 第二种分布可能反映热演化程度较高, 而第三种分布可能反映热演化程度中等, 也可能是前两种分布的混合物。原油中 γ 胡萝卜素的含量比它在自然界中的前身要高些, 它可能是 β 胡萝卜素热分解打开一个环的产物。分析结果表明, 随着热演化程度增高, 比值 γ/β 增大。三种类型原油中的 γ/β 比值见表3。

表3 克拉玛依原油的对比

原油 类型	类胡萝卜素		甾烷*		三萜烷 $\frac{17\beta-C_{29}}{17\alpha-C_{29}}$
	C_{10} 至 C_{40} 分布特征	γ/β	指标 A (%)	指标 B (%)	
I	β 至 C_{40} 占优势	0.07—0.23	48—54	44—54	0.25—0.29
II	C_{13} 至 C_{19} 占优势	0.40—0.55	56—60	55—66	0.15—0.19
III	介于 I 和 II 之间	0.26—0.33	49—54	45—56	0.22—0.24

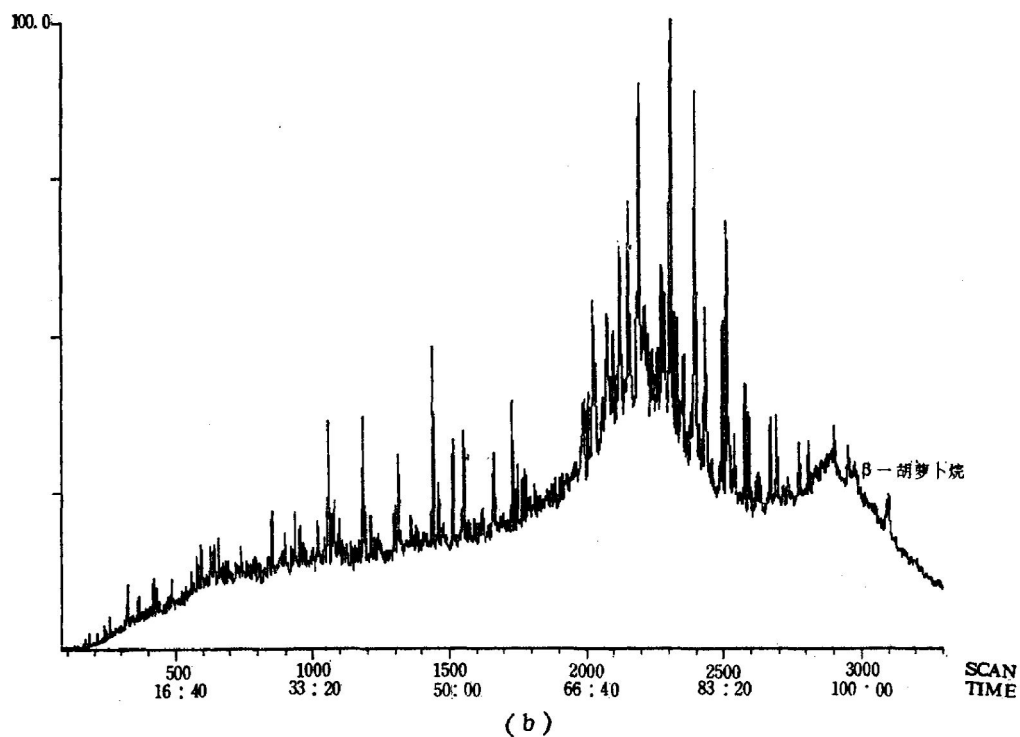
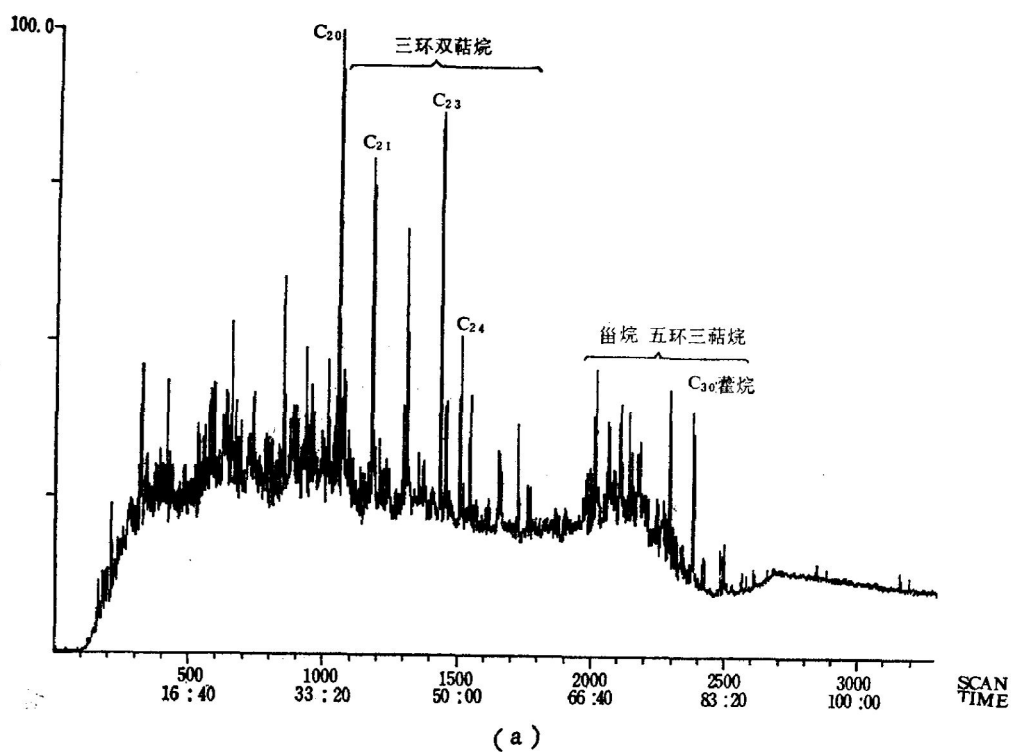
* 甾烷指标 A 为 $\frac{5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-C_{29}(20S)}{5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-C_{29}(20R+20S)}$

甾烷指标 B 为 $\frac{5\alpha, 14\beta, 17\beta-C_{29}(20R+20S)}{\text{全部规则 } C_{29}}$

2. 生物降解作用的影响

在一些缺失正构烷烃的原油或油砂中, γ 胡萝卜素的含量明显减少。 γ 胡萝卜素只有一个紫罗兰酮环, 可能比 β 胡萝卜素(两端都是环)较易受到微生物的侵蚀, 因此生物降解作用可能是导致 γ 胡萝卜素的相对含量比 β 胡萝卜素降低得较为显著的原因。此外, C_{30} 和 C_{31} 也比 C_{33} 类胡萝卜素容易降解。

3. 氧化作用的影响



众所周知，胡萝卜素的前身胡萝卜素，很容易受到氧化作用破坏，因此在沉积过程中，只有那些快速沉降盆地的强还原环境，才有可能保存和富集胡萝卜素。采自风6井三个不同埋藏深度的沥青、油砂样品的实验资料表明， β 胡萝卜素及其同系物的丰度随埋藏深度而变化。图12是上述三块样品的总离子流图。埋藏较浅的两块样品， β 胡萝卜

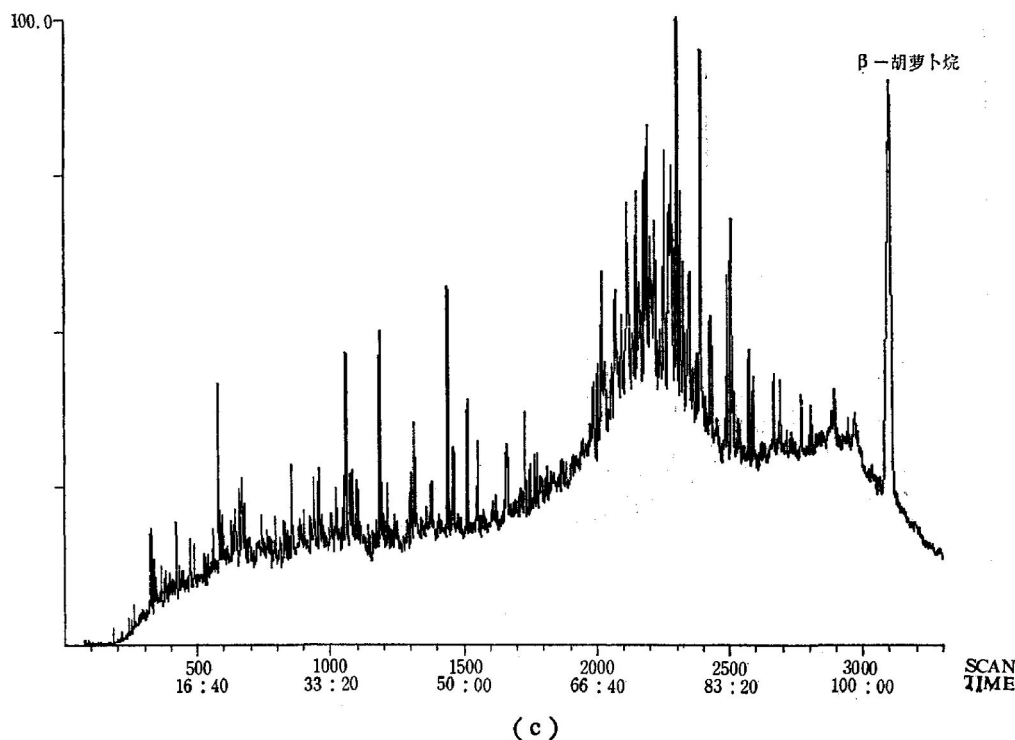


图12 风6井三个不同埋藏深度的沥青、油砂样品的RIC图

a: 石炭系, 沥青, 508—510米。b: 石炭系, 油砂, 698—700米。c: 石炭系, 油砂, 1266—1268米。

烷几乎完全消失(规则甾烷也遭到严重破坏)。而埋藏较深的一块样品, β 胡萝卜烷的含量却相当高(与相关的原油比较, 规则甾烷完全未受到影响)。上述现象可能主要是浅层氧化作用造成的, 但尚待进一步研究¹⁾。

四、结 论

1. 克拉玛依原油中普遍含有丰富的 β 胡萝卜烷及其同系物, 个别样品的 β 胡萝卜烷含量高达30%以上。这类很有意义的生物标志化合物, 其原始有机质可能直接来自富含类胡萝卜素的藻类。

2. 由于 β 胡萝卜烷能通过热降解而差不多全部转化为低分子量的同系物, 比甾烷和萜烷的立体异构物的转化有更大幅度的变化, 因此是一项有效的热演化指标。

3. γ 胡萝卜烷与 β 胡萝卜烷的比值可能是有意义的指标。随着热演化程度的增大, 比值 γ/β 变大, 而随着生物降解作用的增强, 比值变小。

本文的气相色谱-质谱分析, 是我院生油室色谱组的同志们完成的。感谢李昭宇、徐兰、张执中、宁瑞芝和程广礼等同志对本文所做的大量工作, 并感谢梅博文同志对作者的大力支持。

(收稿日期 1982年8月27日)

参 考 文 献

- [1] Sister Mary T.J.Murphy, A.McCormick, G.Eglinton, 1976, Perhydro- β -carotene in the Green River shale. Science, Vol. 157, P.1040—1042.
- [2] L.F.Fieser, M.Fieser, 1956, 有机化学。张 滂译, 1960, 人民教育出版社。

1) 有同志认为, 是否与生物降解作用(生物氧化作用)或油气运移过程有关, 也值得考虑。——编者

PERHYDRO CAROTENES IN KARAMAY CRUDE OIL AND THEIR GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS

Jiang Zhusheng

(Research Institute of Exploration and Development,
Xinjiang Petroleum Administration)

Abstract

Analyses of gas chromatography/mass spectrometry show that β -carotane and its homologues are quite rich and ubiquitous in Karamay crude oil, with β -carotane contained in a few samples more than 30%. Such bio-mark compounds, which have important significance in geology, may result from algae rich in carotenes.

Since almost all β -carotane can be transformed through thermodegradation into homologues with low molecular weight at a greater extent, as compared with the transformation of stereoisomers of steroids and terpenoids, its relative abundance thus can be considered as a more effective index for thermal evolution.

The ratio of γ -carotane to β -carotane may also be an important index. The γ/β ratio increases with thermal evolution and decreases with biodegradation.

数学地质学必将对石油地质工作作出更大贡献

由中国石油学会石油地质学会和中国地质学会数学地质专业委员会联合组织的第一次“全国数学地质在石油资源预测及地质勘探中的应用学术讨论会”, 1983年4月10日至16日在四川省乐山市举行。到会的论文作者和特邀代表共157人, 来自地质矿产部、石油工业部、煤炭工业部、核工业部、冶金工业部、中国科学院、国家地震总局、高等院校、解放军、石油科技期刊、光明日报总共76个单位, 绝大部分是中青年科技人员。

会上交流的117篇论文表明, 在石油地质工作中应用数学地质学方法, 虽然起步较晚, 困难较多, 但成绩显著, 效果良好。作者们运用了概率论与数理统计、模糊数学、微分方程、运筹学、有限单元法、频谱分析与数字滤波等数学工具, 力图较好地回答油气普查勘探工作所面临的油气资源量的定量预测、有机质演化过程的数学模拟、沉积过程的数学模拟、地应力场的数学模拟、地温场的数学模拟、地层划分与对比、物探与测井资料的地质解释、圈闭评价、干酪根及其他有机质的鉴别等等地质问题。在石油地质数据库的设计和建立方面, 也做了许多工作。这次讨论会反映了国内当前的研究水平, 一部分论文在理论上、方法上有独到之处, 或者具有填补空白的意义。

目前人们对“数学地质学”一词的理解尚有分歧。看来, 数学地质学主要包括三方面内容, 一是地质量统计规律的研究, 二是地质过程的数学模拟, 三是地质数据库的理论和实践。此外, 勘探、开发决策和勘探、开发工程的某些数学问题也许同样应该归入数学地质学的范畴。所有这几个方面都大有发展前途。可以断言, 在石油地质工作中广泛而正确地应用数学地质学方法, 必将大大降低勘探和开发的盲目性, 从而带来巨大的经济效益。

应该对有关科技人员提供必要的工作条件。当前石油地质工作中急待解答的许多科技问题, 不仅涉及到地质学和数学的许多分支, 而且涉及到有机地球化学、化学动力学、化学热力学、流体力学、传热学、固体力学乃至天文学等学科。要想较好地解答这些问题, 必须实现有关科技人员的通力合作和多种方法的综合运用, 必须及时交流科技情报和工作经验。

看来还必须踏踏实实地积累准确的、尽可能系统的基础资料, 以便在此基础上探索符合我国各地区实际地质情况和勘探水平的各类地质模型、数学模型和有关参数, 并进一步寻求比较准确而又便于普及推广的计算方法。

这次讨论会主题重要, 内容丰富, 增强了团结, 鼓舞了士气——开得很成功。

(杨文宽 陈子恩)