

韭的质谱鉴定及其有机地球化学意义

徐 彦

(地质矿产部石油地质中心实验室)

一、前 言

我们曾用柱色谱结合薄层色谱分离、紫外吸收光谱和荧光光谱测定各种岩样的韭^[1]。但样品中的韭是否是一种单一结构?除分子量为252的结构外,是否还有分子量较大的各种烷基衍生物?我们已觉察到上述手段对非骨架周围的基团反映是不很灵敏的。因此,我们决定对韭进行毛细管气相色谱-质谱-计算机联用鉴定研究,还想对韭的地球化学意义再作一次较深入的探讨。

二、实 验

1. 样品主要取自苏北油田高邮凹陷和金湖凹陷的不同层位,其它取自三水盆地。还分析了六个东海海洋沉积物,茂名油页岩底部煤样以及抚顺西露天长焰煤等。

2. 韭的萃取、分离和纯化:岩样粉碎至80—100目,装于索氏抽提器中,用苯-甲醇(9:1 V/V)抽提,萃取物蒸掉溶剂后,用沸程为30—60℃的石油醚脱沥青质,用活性铜或汞脱元素硫,而后上硅胶色层柱,用沸程为60—90℃的石油醚冲洗烷烃,用苯冲芳烃。韭即在苯冲馏分中。蒸去苯后,上一块硅胶G薄板,用沸程为60—90℃的石油醚作展开剂,即可获得较纯的韭馏分。

3. 测量分析仪器:用Cφ-16紫外-可见光分光光度计和RF-502荧光分光光度计进行定性和定量计算。所用毛细管气相色谱-质谱-计算机联用仪是日本制造,质谱计是JMS-D300,色谱仪是JOC-20K,质谱数据分析系统是JMA-2000。

分析条件是:玻璃毛细管柱长20米,涂层是OV-101固定液,柱温从150—280℃采用程序升温,速率为8℃/分。氦仿溶解进样,汽化温度250℃,分流比1:20,氦为载气,流速1.1毫升/分。分辨率500,电离电压70电子伏,离子源温度为230℃。

三、韭的鉴定结果和讨论

岩样中分离出的韭馏分,首先直接进入质谱分析。图1是韭的总离子流色谱图。在扫描次数2—4时测得的质谱图如图2所示,看来,它与标准韭的质谱图(图3)基本上没有什么区别。在扫描次数为15时,作了二张质谱图,一张是15—4(图4),一张是15—20,二张质谱图基本一致。从图4可以清楚地看到,主要分子离子峰为252,其双电荷峰126也很明显,这些都说明是韭的特征,表明样品中主要是含分子量为252的韭化合物。但是,在图上也表明分子量大于252的韭类化合物也存在,例如266的分子量可以是甲基

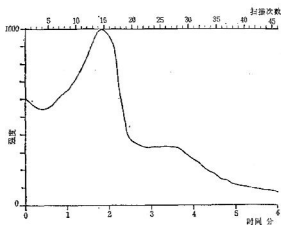


图1 菲馏分的总离子流色谱图

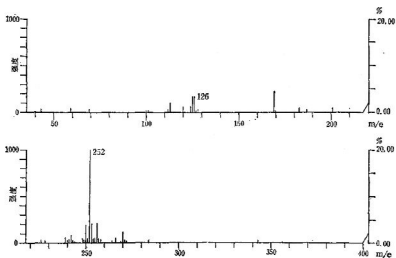


图2 菲馏分在扫描次数是2—4时的质谱图

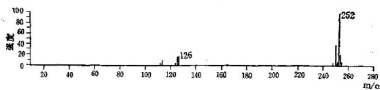


图3 标准菲的质谱图

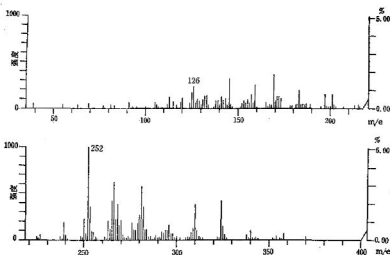


图4 萘馏分在扫描次数是15—4时的质谱图

非; 281的分子量可以是乙基非。

其次, 我们把分离的非馏分, 进行毛细管气相色谱-质谱鉴定。图5是这种分析的总离子流色谱图。在扫描次数 530—520, 560—550, 583—578 时获得三张质谱图。图6是扫描次数在 560—550 时的质谱图, 它与图3标准非的质谱图基本上相一致, 看不出有很大区别。但是, 众所周知, 这三张质谱图是在不同的扫描次数获得的, 它代表着具有三种结构的化合物。由图7的质量色谱图可以清楚地看出, 它们的分子量都是 252, 双电荷峰都是 126, 但是结构应该是不同的, 所以它们是同分异构体。因此, 必须注意到分子量为 252 的化合物, 不只是非一个, 其同分异构体还有 3,4-苯并茈, 1,2-苯并茈, 3,4-苯并荧蒽, 10,11-苯并荧蒽……等。根据非同分异构体的沸点和我们分析的条件, 查阅文献资料推断, 图7前面二个峰有可能分别为苯并荧蒽和3,4-苯并茈, 这还需要待今后进一步的鉴定。

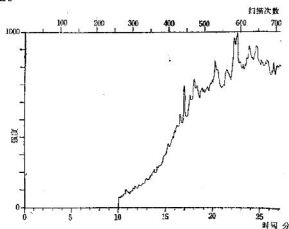


图5 非馏分色谱-质谱分析总离子流色谱图

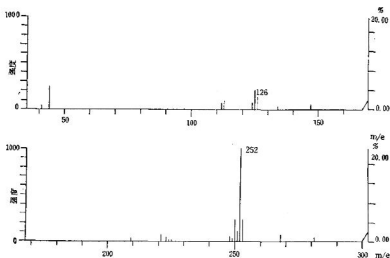


图6 扫描次数在560-550时的质谱图

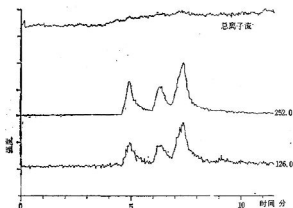


图7 菲馏分的质量色谱图

四、菲的地球化学意义

1. 菲的来源 生油层中有机质的来源不同,组成和结构不同,造成石油组分之间的很大差别。例如,各种藻类、浮游生物和细菌等水生环境的有机质,其原始组成主要是蛋白质、脂肪酸等。以这种有机质为主的生油层,其类脂化合物特别高,在成岩阶段中生成的饱和烃很丰富,而且碳数比较低,一般是 C_{17} 以前的烷烃较多;而陆生环境的有机质,主要是高等植物,其原始组成主要是纤维素、木质素、角质层和石蜡,其特征是含有长链正烷烃,一般碳数范围较高($C_{25}-C_{30}$),环烷烃较少。由此可见,陆生和水生有机质其化学组成是各不相同的。那么,怎样区分陆生和水生有机质的来源呢?目前,一些研究者认为^[4],菲可能来源于陆生有机质,对完全来源于海洋生物和浮游生

物的海洋沉积物和没有陆生生物进入的湖泊和河流沉积物进行研究表明没有或很少能检出芷^[4,5,6]。我们对湖南、四川十个海相碳酸盐岩样品进行分析, 结果没有检出芷。对苏北油田, 三水盆地, 近代海洋沉积物(其中的芷是由陆生生物进入沉积物而形成的)共计40个样品都检出有芷存在。表1是高邮凹陷苏128井和苏122井各层位有机碳和芷含量分析结果。选择其中的一些样品进行气相色谱分析, 表明其中C₂₅以上的长链烃非常丰富。图8是阜二、三、四段和戴南组的全烃色谱图(无机盐柱), 图上表明: C₂₇以上的烃类含量较高, 说明样品中陆生有机物是较丰富的。奇偶优势明显, 一号样OEP值为4.20; 8号、13号和16号样分别为1.33、1.24和1.10。这些数据也表明高等植物是存在的。

2. 芷的形成环境 如表1所示, 阜二、四段的芷含量都较低, 而阜三段芷含量较高。根据高邮凹陷的地质研究, 阜宁组沉积时经历了数次水侵, 持续时间, 水体面积和沉积物的堆积规模逐次增大。阜二、四段为水进型沉积环境, 属浅湖—深湖相, 水生生物发育, 沉积速度快, 有机质保存条件好, 而且主要以水生生物为主。而阜三段是水退期形成的浅湖相河流三角洲沉积, 当时湖盆面积小, 水变浅, 河流向湖盆中心推进, 大

表1 苏北油田、高邮凹陷纵向各层位有机碳和芷含量

样品号	取样深度 (米)	岩 性	层 位	有机碳 (%)	"A" (%)	芳 烃 (%)	OEP	非点芳烃 ppm	非点岩样 ppb	芷/有机碳
1	1918.5 ~1921.9	深灰色岩	E _d	1.097	0.041	12.15	4.02	128	6.38	5.82
2	1973.7 ~1976.0	黑色泥岩	E _d	0.84	0.031	17.14	6.49	129	6.85	8.16
3	2038 ~2041	"	"	1.53	0.063	10.06	1.82	170	11.15	7.29
4	2110 ~2160	"	"	1.28	0.081	11.65	1.61	190	17.92	14.0
5	2280 ~2281.9	"	E _d ³	1.01	0.016	15.49	1.53	24,500	607.21	601.2
6	2333	"	"	0.93	0.014	12.74	/	14,900	260.41	280.0
7	2385	"	E _d ²	2.05	0.102	11.43	/	588	66.22	32.3
8	2500	"	"	1.84	0.103	13.10	1.33	146	36.91	19.03
9	2502 ~2505	"	"	0.77	0.059	14.27	0.87	183	35.40	20.0
10	1589	灰色泥岩	E _d ¹	1.45	0.021	9.98	3.12	76,200	1597.00	1037.01
11	1591	黑色泥岩	"	1.12	0.035	5.00	2.80	17,800	311.50	278.13
12	2024.6 ~2024.8	"	E _d ¹	1.22	0.024	10.69	2.60	31,900	818.43	878.84
13	2259.6 ~2261.1	灰黑色泥岩	E _d ⁴	1.01	0.054	11.12	1.24	1,700	102.08	101.97
14	2359.3 ~2359.45	黑色泥岩	"	0.70	0.011	14.46	1.10	417	6.63	9.47
15	2505	"	E _d ³	0.74	0.020	10.29	1.06	550	11.35	15.35
16	2617	"	"	1.11	0.022	12.24	1.10	40,200	1082.5	975.23
17	2709	"	"	1.59	0.011	10.54	/	7,300	85.33	144.83

注: 1—9号样来自苏128井, 10—17号样来自苏122井

(表1和图9)。而三水盆地韭含量随有机碳高低的变化似乎是一致的(表2)。根据这一事实, 似乎可以用有机碳(%)与韭含量(ppb)的比值来反映有机物中韭的含量。比值的大小可衡量有机物中韭含量的高低。如果韭确系由陆生生物提供, 那末, 比值高, 表示陆生生物提供的有机质多; 相反, 比值小, 则表示由水生生物提供的有机质多。从生油母质的优劣来看, 当然比值小为好。从表3样品8、9来看, 韭在岩样中的含量8号样比9号样要高, 而与有机碳的比值却相反, 数值反差将近一倍。因此, 似乎可以认为8号样由陆生有机物提供的数量比9号样为少, 即阜四段比阜三段的有机质质量好。

4. 韭作为判别生油层的指标 以苏北油田高邮凹陷128井剖面为例, 阜二、四段韭含量较少, 而阜三段韭含量较高, 说明陆生有机物占的数量多, 生油母质差。根据我室对干酪根的研究表明: 阜二段、阜四段属腐泥-腐殖型。而阜三段和戴南组基本上是腐殖型, 即三类干酪根。韭的含量高低有可能用来确定生油母质类型, 从而判别生油层。

5. 韭含量与地层、年代的关系 从表1、2和3分析的样品来看, 很明显, 地层、年代

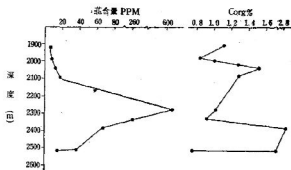


图9 苏北油田高邮凹陷128井剖面韭含量和有机碳含量随深度的变化

表2 三水盆地纵向各层位有机碳和韭含量

样品号	取样深度 (米)	岩 性	层 位	有机碳 (%)	基岩石油的 ppb	韭
						有机碳
1	261	泥 岩	E ₃ ^b	0.83	118.99	143.38
2	476	"	E ₂ 下	0.20	31.68	158.40
3	605	灰质泥岩	E ₂ 上	0.35	30.23	85.37
4	696	"	E ₂ 中	0.78	74.10	95.00
5	789	泥 岩	"	1.18	410.45	347.84
6	895	"	E ₂ 下	0.92	278.73	302.97

表3 金湖凹陷各层位有机碳和韭含量

样品号	取样深度 (米)	岩 性	层 位	有机碳 (%)	基岩石油的 ppb	韭
						有机碳
1	864	灰暗灰色泥岩	E ₄	0.30	1141.97	3806.57
2	1319	深灰色泥岩	E ₃ ^b	1.01	752.32	744.87
3	1403	泥 岩	"	0.86	3.84	5.91
4	1468	"	"	1.03	781.63	578.88
5	2092	深黑色泥岩	"	0.44	11.64	28.45
6	2114	灰黑色泥岩	E ₃ ^a	/	571.47	/
7	2379	"	E ₃ ^a	0.73	106.81	148.32
8	2446	黑色泥岩	"	1.78	1068.87	600.49
9	2607	灰黑色泥岩	E ₂ ^b	0.90	931.05	1034.5
10	2719	灰黑色泥页岩	E ₂ ^b	1.13	43.57	38.56

对韭的存在和含量不是重要的因素。我们从不同类型, 不同年代的样品中进行韭的检测, 其含量高低不同, 变化也较大。这是由于韭的生成和保存不决定于地层年代, 而是取决于沉积盆地演化的历史和沉积环境的变化。如果在一个沉积盆地中, 当时由于气候的变化, 例如, 气候变暖, 湖水干涸, 原来以水生浮游生物为主的有机物死亡, 而代之以高等植物, 甚至森林的出现; 后来由于洪水发生, 森林被淹没, 这样的地质环境就造

成沉积地层中有有机质本质上的差别,在这种情况下非含量就显著的不同。又如,地球深部采样海洋联合研究所(JOIDES),在大西洋中间海岭的“维多破裂带”进行钻勘,该处具有高热流和快速沉积。非仅在26号钻孔样品中被检出,在100,230,478米深处都发现有非,在砂层中鉴定出了陆生植物碎片,沉积物是还原性的,而其它钻孔都未发现有非。为什么在远离海岸的大西洋中有非存在,经研究是从大约1100公里远的亚马逊河,经浊流快速搬运,把陆生物质迅速带到该处沉积的。因此,非的存在与古地理、古气候变化和沉积演化条件的历史有关。

(收稿日期 1982年2月16日)

主要参考文献

- [1] 徐 源, 张泗济, 1981, 薄层色谱荧光光谱法测定岩石中的非, 石油实验地质, 第2期。
- [2] 徐 源, 张泗济, 庄玉人, 1980, 岩石、原油中双、叁环芳烃的分析方法及其地质意义的初步探讨, 石油实验地质, 第3期。
- [3] 徐 源, 1973, 吡啶化合物和有机色素的分析方法及其在地质应用上的初步探讨, 地球化学, 第3期。
- [4] Aizenshtat, A., 1973, Perylene and its geochemical significance, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 37, P. 559—567.
- [5] Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., and De Leeuw, J.W., 1979, Perylene in sediment from the Namibian shelf. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 43, P. 1141—1144.
- [6] Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., and De Leeuw, J.W., 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—I Compounds having anthropogenic origins, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 44, No.3, P.403—413.
- [7] Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J., and De Leeuw, J.W., 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments—II Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol.44, No.3, P.415—427.
- [8] Berlman, I. B., 1971, Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules. Academic Press, New York and London.
- [9] Steinhagen, E., Abrahamsson, S., McLafferty, F.W., 1974, Registry of mass spectral data, Vol. 2, P.1527.

MASS SPECTROMETRIC CHARACTERIZATION OF PERYLENE AND ITS SIGNIFICANCE IN ORGANIC GEOCHEMISTRY

Xu Lian

(Central Laboratory of Petroleum Geology, Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

The perylene of some samples from certain basins of China is examined by means of GC/MS/computer system. The perylene fractions, which contain mainly the compounds of molecular weight 252, and are devoid of those less than 252, were separated from the sample extracts by means of column chromatography and thin layer chromatography. Mass spectrogram of the perylene isolated by glass capillary gas chromatography in our researchs are identical with the standard one,

This paper has presented spectrograms of the perylene in samples. Data and analytical methods are also provided.

The supply of perylene, the environment of its generation, the relationship between itself and the content of organic matter as well as geological ages are studied here. The significance of perylene in identifying source rocks are also discussed in some details.

鄂尔多斯盆地石油地质工作的新进展

为了把鄂尔多斯盆地的油气普查勘探向前推进一步, 由内蒙古、陕西、甘肃三个省(自治区)石油学会联合组织的“鄂尔多斯盆地西缘地区地质学术报告会”, 于1982年10月15日至20日在宁夏回族自治区银川市举行。到会的论文作者和特邀代表共70人, 来自地质矿产部、石油工业部、中国科学院、煤炭工业部、国家地震局、高等院校和甘肃、陕西、宁夏三省(自治区)有关单位, 收到论文30篇, 内容涉及地层学、古生物学、沉积学、大地构造学、地球化学以及油气田特征、油气资源远景评价等方面, 大体上反映了近几年来本地区地质研究的成果。此外, 有六位专家在会上作了专题发言, 对本区今后的油气普查勘探和有关科研工作提出了许多有价值的意见。

所谓鄂尔多斯盆地西缘地区, 指的是北起桌子山、贺兰山, 南迄六盘山、平凉一带的近南北向狭长地带。来自不同单位的许多论文作者, 不约而同地引用三支裂谷系(three-armed rift system)的观点, 解释本区及其邻区的大地构造, 尽管对一些细节的见解并不完全一致。共同的认识是: 让就古老断裂形成的祁连-秦岭-贺兰三支裂谷系, 至迟在古生代初期已经出现了, 祁连支和秦岭支发育为地槽, 而贺兰支则是这个裂谷系发育不充分的一支, 即拗拉谷(aulacogen)。早古生代早、中期, 这个拗拉谷接受了一套厚度明显大于鄂尔多斯地块, 而建造类型近于地台型的沉积物。加里东运动使得本区南侧的地槽回返消亡, 本区则由于华北地台西部受到相邻地槽褶皱带的挤压, 在晚古生代再度张开, 从而接受了厚度较大的海陆交互相互陆相的石炭二叠纪沉积。

油气资源远景评价是这次报告会讨论的重点。本区沉积岩厚度大, 已知和推测的生油气层, 有陆相的上三叠统和侏罗系, 海陆交互相的石炭二叠系, 海相的奥陶系。油气的储集条件比较好, 目前已找到几个油田和气田, 与会同志普遍认为, 本区不仅可以继续找到一些以中生界黑色页岩为源岩的油田, 而且有可能找到来自石炭二叠系含煤建造的煤成气和来自奥陶系碳酸盐岩、暗色页岩的裂解气。潜在的油气藏可能是多种多样的, 除已发现的大量圈闭外, 在大型逆掩断层的下盘有可能找到较大、较完整的背斜, 在古三角洲和古河道等有利部位有可能找到较好的岩性圈闭。但本区构造比较复杂, 为了开创油气普查勘探的新局面, 尚需做艰苦细致的工作。

会后, 代表们兴致勃勃地登上了白雪皑皑的塞上名山——贺兰山, 观察了地层和构造形迹, 并且就本区第四纪构造运动的表现形式和强度、震旦系顶部一套分选很差的沉积岩是不是冰碛层、控制侏罗系煤层变质程度的主要因素等问题, 展开了热烈的现场讨论, 大家感到收获颇大。

(杨文宽)