

# 生油岩芳烃馏份中系列化合物的研究

程中第 姜乃煌\*

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

生油岩和石油中芳烃馏份对我国地化工作者并不陌生,但系统地对芳烃组成的研究及其应用还不普遍,文献上的报导也仅仅是一些探索性研究。

从理论上讲,芳烃化合物不仅是种类繁多,而且在分子量分布上有高度的重叠性。例如:分子量为178的菲和蒽,如果结构上有一个氢原子被甲基(-CH<sub>3</sub>)取代,则产生8个异构体;分子量为218的蒽,其异构体有5个,若结构上一个氢原子也被甲基取代,则有29个异构体。随着芳烃分子量增加,其异构体将更加繁多。本文利用分子离子质量色谱对芳烃中可能含有的结构系列进行分析研究,同时对不同母质类型、不同成熟度的生油岩芳烃系列化合物组份分布及芳烃碳数分布等规律也进行了研究。

## 一、实 验

根据芳烃分子峰碎片峰比脂肪烃类强的特点,按有机化合物的通式C<sub>n</sub>H<sub>2n-p</sub>(p: 6、8、10、……、20),对各系列化合物质量数进行分子离子质量色谱鉴别。

### 1. 仪器和实验条件

色质仪JDS-300型,在高效毛细柱分离配合下,采用电子轰击源。70电子伏特的电离电压下能鉴别出芳烃各系列化合物分子峰分布,如果在较低电子伏特下则更有利于抑制质谱碎片作用或提高分子峰的灵敏度。

实验条件:离子室温210°C、离化电流300微安、扫描速度56—540Amu/3秒、色谱柱长45米、内径0.45毫米、内涂OV—101、柱温120—280°C、程序升温4°C/分、汽化300°C,载气He、1.4毫升/分的流速、无分流。芳烃馏份用少量甲苯稀释,浓缩后用10微升注射器注入2—5微升样品。

### 2. 质量色谱鉴别及数据处理

根据石油及生油岩中可能存在的芳烃结构类型,进行11种系列化合物的分子离子鉴别。表1列出这11种芳烃系列的结构式、质量式及分子离子系列分布。由表1看出,每个系列中以14个质量单位为间隔,其质量数范围为120至484,碳数范围C<sub>9</sub>至C<sub>35</sub>,苯环数由一环至四环的分子离子质量达二百多个。同时,随分子量增加,同分异构系列化合物

\*参加工作的还有贾凤英、童育英、王丽霞等同志。

有六对： $C_nH_{2n-6}$ 与 $C_nH_{2n-20}$ 、 $C_nH_{2n-8}$ 与 $C_nH_{2n-22}$ 、 $C_nH_{2n-10}$ 与 $C_nH_{2n-24}$ 、 $C_nH_{2n-12}$ （单芳）与 $C_nH_{2n-12}$ （双芳）、 $C_nH_{2n-14}$ （单芳）与 $C_nH_{2n-14}$ （双芳）、 $C_nH_{2n-18}$ （双芳）与 $C_nH_{2n-18}$ （三芳）。区分这六对之间化合物的保留时间顺序可按如下规律：

- (1) 随着分子量增加，保留时间增长；
- (2) 具有同样碳数骨架而带有不同杂原子的芳化物按下面顺序流出色谱柱：含氧→含硫→芳烃→含氮芳烃；
- (3) 相同分子量的异构体，分子结构愈“松散”，保留时间愈长。分子结构愈“紧凑”，保留时间愈短；
- (4) 增加一个甲基（-CH<sub>3</sub>）取代，则增长保留时间；
- (5) 完全芳构化的比部分加氢的芳化物有更长的保留时间。另外，同分子量的芳化物，芳构化强的保留时间增长；
- (6) 同碳数芳烃，分子量愈大则保留时间愈长。

这11种系列芳烃结构不一定是生油岩和石油中芳烃化合物的真实结构，但据其鉴测的分子离子质量色谱，确实存在着按系列分布的谱峰。在每个系列质量色谱图中，每增加14个质量单位，则有规律地相隔均匀的出现一组峰群，其相隔距离约为增加一个碳数的保留时间。一般地说，这些质量色谱的峰群，随分子量增加，由强逐渐转弱直至消失。图1为南海新生代下第三系腐泥型成熟生油岩两种芳烃 $C_nH_{2n-12}$ 系列化合物的m/e质量色谱图。图2示出该样品的GC图（气相色谱分析不在此详述）。

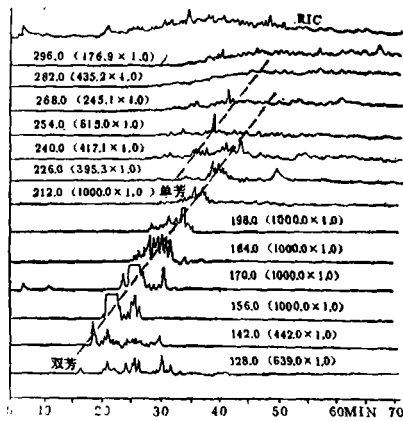


图1 南海腐泥型成熟生油岩两种芳烃 $C_nH_{2n-12}$ 系列m/e质量色谱图

从图1看出，有两种 $C_nH_{2n-12}$ 系列化合物存在于生油岩芳烃中，即质量数为142至240的烷基萘系列和质量数为226的单芳甾烷系列。烷基萘系列质量色谱峰非常明显，说明该样品中含有较丰富的烷基萘化合物；单芳甾烷系列m/e谱峰较弱，说明单芳甾烷较少，生油岩较为成熟。

芳烃各系列的组成分布的计算，首先把每个系列的质量色谱峰进行归一化处理，然

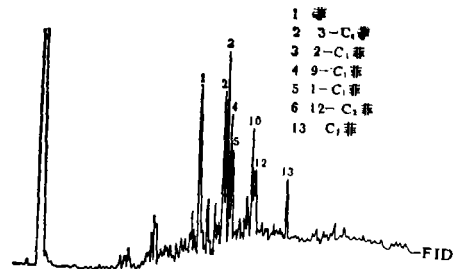



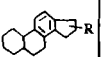

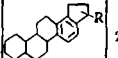


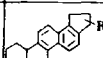




图2 南海腐泥型成熟生油岩气相色谱图

11种芳烃系列化合物表

表1

质量式	单环芳烃		双环芳烃		三环芳烃	
	结构	$m/e$	结构	$m/e$	结构	$m/e$
$C_nH_{2n-6}$	 (烷基)苯	120+14U				
$C_nH_{2n-8}$		132+14U				
$C_nH_{2n-10}$		186+14U				
$C_nH_{2n-12}$		226+14U	 (烷基)菲	128+14U		
$C_nH_{2n-14}$		280+14U		182+14U		
$C_nH_{2n-16}$				222+14U		
$C_nH_{2n-18}$				276+14U	 (烷基)菲	178+14U
$C_nH_{2n-20}$						218+14U

后把各质量峰的强度乘以半峰宽，算出每个质量峰谱面积，从而得出每个质量数化合物的百分含量和每种系列化合物的百分含量。必须指出，这里所求出的各系列含量，没有经过标准样品的质谱灵敏度校正，不能代表各系列组成的绝对浓度，但可作为样品之间相互对比参数。

## 二、分析结果及讨论

根据上述实验条件及鉴别计算，对青海腐殖型未成熟和成熟生油岩、南海腐泥型成熟生油岩及同源原油等芳烃馏份中的系列化合物进行了测定。系列化合物的测定结果，为研究生油岩成熟度和油源对比提供了可靠的信息。在此列出二个基本综合数据（表2），并叙述如下。

### 1. 芳烃各系列组成

表2为该四种样品的11种芳烃系列化合物的测定结果（表中没列出四芳以上的芳烃分布，是由于质量色谱没有明显规律性，强度也较弱，没有进行计算）。根据表2我们可以从二种类型的芳烃进行讨论。

（1）环烷芳烃：除烷基苯、烷基萘、烷基菲以外带有环烷的芳烃，文中都列为环烷芳烃。未成熟生油岩环烷芳烃含量很高，在单芳中为芳烃的3倍，在双芳中为芳烃的19倍。成熟生油岩或原油中环烷芳烃含量较低，单芳中下降到1倍以下，双芳中下降到2.8倍以下；成熟生油岩和原油中环烷芳烃所占比例几乎相等。这些特征说明随着生油

岩成熟度增加，环烷芳烃明显减少。  
 (2) 烷基芳烃：在这11种系列芳烃中，烷基萘（双芳 $C_nH_{2n-12}$ ）、烷基菲（三芳 $C_nH_{2n-18}$ ）均属烷基芳烃。在生油岩中的含量，随成熟度的增加而增加。南海腐泥型成熟生油岩或原油芳烃中含有丰富的烷基萘和烷基菲。另外，无论是成熟或未成熟生油岩中，烷基菲在11种芳烃系列中占较大的比例，从图2可看出，较高强度的峰都是烷基菲系列。

表2 芳烃11种系列测定结果表

芳烃组成 % 样品	单芳				双芳				三芳			
	芳烃 $C_nH_{2n-6}$	环烷芳烃			芳烃 $C_nH_{2n-12}$	环烷芳烃 $C_nH_{2n-14}$	环烷芳烃 $C_nH_{2n-16}$	环烷芳烃 $C_nH_{2n-18}$	环/芳	芳烃 $C_nH_{2n-18}$	环烷芳烃 $C_nH_{2n-20}$	环/芳
		$C_nH_{2n-8}$	$C_nH_{2n-10}$	$C_nH_{2n-12}$								
青海 早二井 (腐泥型)	12.6	6.7	3.6	16.0	11.5	1.3	5.7	10.6	8.7	15.9	7.4	0.50
南海 (腐泥型)	22.0	14.2	3.6	3.3	/	10.1	13.8	10.1	4.5	17.5	0.7	0.04
南海 (2100~2700米)	13.1	6.2	1.3	4.4	/	15.9	16.7	14.4	2.8	24.9	/	/
原油 (975~998米)	13.7	5.9	2.0	2.4	/	14.8	17.9	12.0	3.1	27.9	/	/
					0.96				2.8			
					3.0				19.2			
					0.91				2.1			
					0.75				2.2			

根据表2资料，绘制了芳烃系列分布曲线（图3）。由图3看出，成熟生油岩与未成熟生油岩之间差别较大，特别是单芳甾烷系列（即单芳 $C_nH_{2n-12}$ 系列），未成熟生油岩含量很高，成熟生油岩含量大大减少，这一特征为研究生油岩的成熟度提供依据。另外，从图3可以看出，两种成熟生油岩分布曲线很相近，这一特点对探讨油气来源和运移途径具有实用意义。

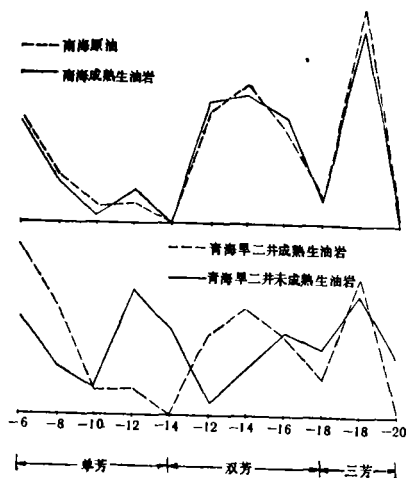


图3 11种芳烃系列分布曲线图

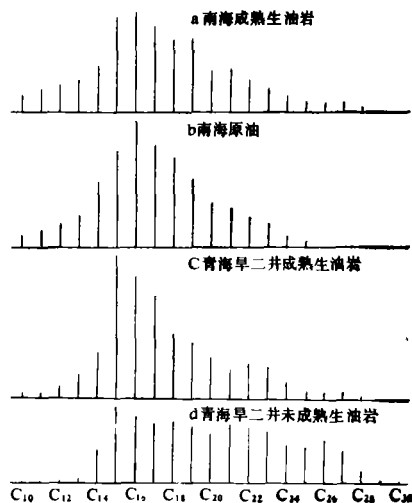


图4 芳烃总碳数分布图

## 2. 芳烃总碳数分布

表3为四种样品芳烃碳数测定结果，图4为芳烃总碳数分布图。

从图4看出，未成熟生油岩芳烃碳数分布范围较宽，且峰宽而平坦，轻组份含量较低；两种成熟生油岩和原油峰形较窄，轻组份含量较高，主峰在轻组份，总碳数分布基本相似。特别南海原油更接近于南海成熟生油岩的碳数分布，说明南海原油源于南海成熟生油岩。

综上所述，分子离子质量色谱对芳烃系列化合物的鉴别，虽方法较为概括，但获得信息较多。如果在高效毛细柱的配合下，并在较低电离电压下操作和计算机处理数据，将更有利于对芳烃组份的研究，通过各系列化合物的鉴别，可计算出各系列芳化物的碳数分布，得到各种结构芳烃侧链长短的情况，从而得到芳烃的总碳数分布等。无疑为研究生油岩的热演化提供了可靠信息。

芳烃总碳数测定结果表

表3

芳 烃 总 碳 数	青海早2井 (腐植型)		南 海 (腐泥型)	
	未成熟岩 (0~3351米)	成 熟 岩 (3351~5200米)	成 熟 岩 (2100~2700米)	原 油 (975~998米)
C <sub>10</sub>	/	0.9	2.0	1.5
C <sub>11</sub>	/	0.8	3.1	2.1
C <sub>12</sub>	/	1.7	3.5	3.1
C <sub>13</sub>	1.7	3.3	4.3	4.1
C <sub>14</sub>	4.6	6.2	6.2	8.3
C <sub>15</sub>	10.0	18.7	12.4	12.5
C <sub>16</sub>	8.8	16.1	12.7	16.3
C <sub>17</sub>	7.7	13.5	11.3	13.1
C <sub>18</sub>	8.2	8.5	9.5	11.6
C <sub>19</sub>	7.3	7.5	9.5	8.9
C <sub>20</sub>	6.7	5.3	5.4	5.5
C <sub>21</sub>	7.8	3.8	5.5	5.0
C <sub>22</sub>	7.2	4.4	4.2	3.7
C <sub>23</sub>	7.1	4.2	3.0	2.8
C <sub>24</sub>	5.3	2.1	2.3	1.1
C <sub>25</sub>	4.9	1.2	1.6	0.3
C <sub>26</sub>	5.7	0.9	1.1	/
C <sub>27</sub>	4.3	0.5	1.1	/
C <sub>28</sub>	1.8	0.1	0.5	/
C <sub>29</sub>	0.5	/	/	/
C <sub>30</sub>	/	/	/	/

(收稿日期: 1984年5月28日)

## 参 考 文 献

- [1] B. P. Tissot and D.H. Welte, 1978, Petroleum formation and occurrence, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [2] J. Rullkötter and D.H. Welte, 1979, Oil-oil and oil-condensate correlation by low ev Ge-MS measurements of aromatic hydrocarbons, Advances in Organic Geochemistry, P. 93-102.
- [3] M. L. Lee, 1979, Retention indices for programmed temperature capillary column G. C. of polycyclic aromatic hydrocarbons, Anal. Chem., Vol. 50, P.708.
- [4] 程中第等, 生油岩中多环芳烃, 沉积学报, 1984年第1期。
- [5] 尚慧云等, 陆相原油芳烃色谱地球化学特征及其初探, 石油勘探与开发, 1984年第二期。
- [6] 黄第藩等, 早2井岩石抽提物中未成熟和成熟芳烃系列化合物组成分布的比较, 地球化学, 1983年第一期。

STUDIES OF AROMATIC SERIES COMPOUNDS  
IN SOURCE ROCKS

Cheng Zhongdi Jiang Naihuang

(Scientific Research Institute of petroleum Exploration  
& Development, Ministry of Petroleum Industry)

## Abstract

In this paper, the components of aromatic HC in source rocks are analyzed by GC-MS. According to the general formula  $C_nH_{2n-p}$  (P: 6, 8, 1, 0, …, 20), 11 Series of aromatic HC are identified and more than 200 mass peaks are calculated. The component and the total carbon number distribution of aromatic series compounds in source rocks with various source type and maturity are listed to provide data for further understanding of the thermal evolution of source rocks.