

陆相原油、生油岩、油页岩和煤等 卟啉化合物的分离鉴定和对比

杨志琼 李一敏 程中第 张大江*

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

本文试图采用溶剂抽提、柱层析、旋转离心薄层层析、紫外可见分光、荧光分光、液相色谱、色谱-质谱等手段,对我国胜利、冀中、辽河、江汉等油田的原油及抚顺、茂名的油页岩、煤炭等样品中的卟啉化合物进行分析鉴定和研究,找出他们之间的特性和共性,以探讨原始有机质的演化及其地球化学环境。

一、分析鉴定

1. 样品来源及实验项目

本研究分析的样品均采自下第三系,从地表至2888米的不同位置(表1)。其中三个原油样采自胜利、任丘、辽河,一个原油样采自江汉油田的潜一、二段,油页岩和煤样采自抚顺、茂名的露天矿。

采集的样品均进行常规的卟啉化合物的定性定量分析。其中8个样品(除8、10号样品)的卟啉进行脱金属处理,并对所获的游离卟啉进行液相色谱、色谱-质谱、可见吸收光谱鉴定;对5号样品的游离卟啉进行旋转离心薄层层析,将分离得到的各组份进行可见吸收光谱、荧光发射光谱、液相色谱、色谱-质谱鉴定。

2. 分离条件

(1) 原油的分离

原油样品中卟啉化合物均做常规定性定量分析。其分离条件如下:

取原油样0.2—0.4克,正戊烷脱沥青质后,采用硅胶层析分离,取苯馏份作卟啉化合物的定性定量测定。这种分离方法对于金属卟啉络合物的测定准确性较好,但对于脱金属处理,其分离的金属络合物的量却远远不能满足脱金属处理的需要。为此,我们又选用了二甲基甲酰胺(DMF)萃取分离法。

取3—5克原油(用样量根据分析项目而定),用300毫升DMF分4—5次在水浴

*参加工作的还有张聆同志。

(70°C)烧杯中萃取,每次加热20分钟,合并萃取液,再用乙醚萃取。用蒸馏水洗去DMF,除去乙醚再用硅胶层析分离,接收苯馏待用。

样 品 概 况 表 表 1

编号	样品	样品产地	时 代	井 深 (米)	备 注
1	原 油	胜利义20井	早第三纪	2885—2888	
2		任丘104井	”	2404—2405	
3		辽河高升	”	混合样	
4		江汉潜江组	”	”	
5	油 页 岩	抚 顺	”	露头F2—3fg	F—2
6		” ”	”	”	F—3
7		” ”	”	”	F—5
8		茂 名	”	露头Ey	M—1
9	煤	抚 顺	”	露头F2—3fy	F—4
10		茂 名	”	露头Ey	M—2

(2) 生油岩、油页岩和煤样的抽提与分离

取样品100—250克(60目),用1:9的乙醇-苯溶剂在索氏提抽器抽提,抽提液浓缩后按上述硅胶层析分离。

(3) 脱金属处理

上述二甲基甲酰胺(DMF)萃取分离所得的金属卟啉络合物,用甲烷磺酸(0.2—0.6毫升),在恒温水浴(100°C)上反应1—1.5小时,冷却至室温,加入少许冰水稀释,用乙酸钠中和($P^H=7$),以乙醚萃取游离卟啉。为了纯化游离卟啉,把乙醚萃取所得的游离卟啉,用15%盐酸溶液进行反萃取,中和后再用乙醚萃取,如此反复2—3次,最后用无水硫酸钠干燥乙醚萃取液,即得游离卟啉。

3. 各项分析鉴定

(1) 仪器及条件

可见分光光度计为东德Specord uv vis型(自动扫描);荧光分光光度计为法国JD-30型;色谱-质谱-计算机型号为JGC-20KP/JMS D-300/JMA-2000(日本),分析时直接进样,电离电压70eV,汽化温度380°C;高效液相色谱为美国SP-8100型,溶液输送系统、紫外光谱鉴定器、硅胶柱(Partisll, 5 μ m 4.6mm \times 30cm)、A溶液为含1%乙酸的己烷、B液为二氯甲烷、C液为丙酮,溶剂程序由A:B:C=98:1:1转变到A:B:C=80:1:1,时间20分、流速2.0毫升/分、波长400nm。

(2) 分析鉴定

所有样品的苯馏份均在可见分光光度计上进行卟啉化合物的定性定量分析。对于脱

金属后的游离卟啉则用紫外分光光度计、色谱-质谱、液相色谱鉴定其类型；此外，还进行旋转离心薄层层析（北京青云厂的LBC-1型），取硅胶G制成厚2mm的硅胶板，用二氯甲烷-己烷（1：2）作展开剂，待各组份显示出清晰的界线（荧光灯下呈现清晰的深浅不同的红色环状带），加大冲洗液的极性，分别接收各环带馏出物，并根据流出物先后顺序分成5个组份A₁、A₂、A₃、A₄、A₅，在己烷溶剂中进行各项鉴定。

二、分析结果与卟啉类型

1. 金属卟啉络合物（苯馏份）

所有样品的苯馏份均做可见分光分析。分析结果，均未见钒卟啉的特征吸收，在516、554nm处均出现较强的吸收峰，显示典型的镍卟啉特征吸收峰（图1、表2）。

卟啉化合物分析结果表 表 2

样品	编号	样品产地	金属卟啉型式	金属卟啉含量 (ppm)	卟啉分子碳数分布 D—DPEP E—ETIO	卟啉核外 甲基数	最大丰度的 卟啉分子	DPEP/ ETIO	游离卟啉的 可见光谱类型
原油	1	胜利义20井	镍卟啉	65.07	D 28—34 E 28—32	8—14 8—14	462	3.4	混合型
	2	任邱104井	”	53	D 27—33 E 27—33	7—13 7—13	462	3.0	”
	3	辽河高升	”	424.4	D 27—34 E 27—34	7—14 7—14	462	2.2	”
	4	江汉潜江组	”	90.9	D 28—35 E 28—32	7—16 8—12	462	3.1/3.2a	”
油页岩	5	抚顺F—2	”	14.39					脱氧红初卟啉型
	6	抚顺F—3	”	17.46	D 30—35 E 29—33	10—15 9—13	476	4.5/4.7a	”
	7	抚顺F—5	”	31.19					”
	8	茂名M—1	”	2.08					
煤	9	抚顺F—4	”	2.04	D 28—32 E 28—36	8—12 8—16	478	0.3/0.39**	初型
	10	茂名M—2	”	0.25					
油页岩	11	美国* 科罗拉多州	”	55	D 27—34 E 27—34	7—14 7—14	462	5.0	脱氧红初卟啉型
沥青	12	伊朗* 阿加贾里	”	120	D 26—38 E 26—38	6—18 6—18	436	0.96	混合型

*晏德福，卟啉的质谱之二岩卟啉的特征鉴定。

**液相色谱分析结果。

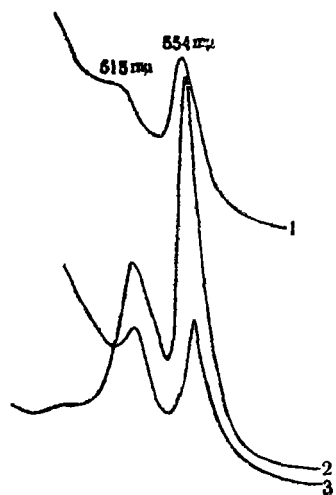


图1 金属卟啉络合物可见吸收光谱图

1. 抚顺次烟煤(9号)
2. 抚顺油页岩(6号)
3. 江汉原油(4号)

5号样品(油页岩)的游离卟啉,经旋转离心薄层分离,在硅胶板上出现7个从深红到浅红的色环。其中两个环带太窄不易收集,本试验只收集5个环带的组份,即A₁、A₂、A₃、A₄、A₅(先流出的为A₁),未收集到的两个环带还有待进一步研究。这5个组份所表现的可见吸收光谱特征(图3),可归纳为两种类型,即A₁、A₂、A₃为初卟啉型(ETIO);A₄、A₅为脱氧植红初卟啉型(DPEP)。

2. 游离卟啉

(1) 据可见吸收光谱分析(图2)。原油、油页岩的游离卟啉,除索利特峰以外的四个吸收峰500nm(Ⅳ)、534—535nm(Ⅲ)、564—565nm(Ⅱ)、616—618nm(Ⅰ),其强度关系均为Ⅳ>Ⅲ>Ⅰ>Ⅱ,这是混合型和脱氧植红初卟啉(DPEP)型的特征;煤的游离卟啉,这四个吸收峰的强度关系为Ⅳ>Ⅲ>Ⅱ>Ⅰ,显示了初卟啉型(ETIO)。另外,原油、油页岩和煤样在598nm处都有一个较小的但非常明显的吸收峰,这个峰究竟是玫红型(RHODO)还是初卟啉型(ETIO),需进一步考证。

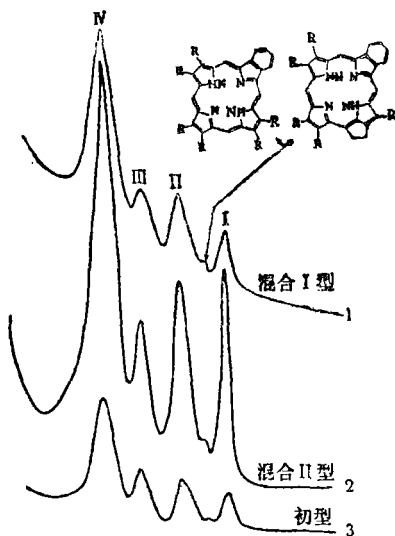


图2 游离卟啉可见吸收光谱图

1. 任丘原油(2号)
2. 抚顺油页岩(6号)
3. 抚顺次烟煤(9号)

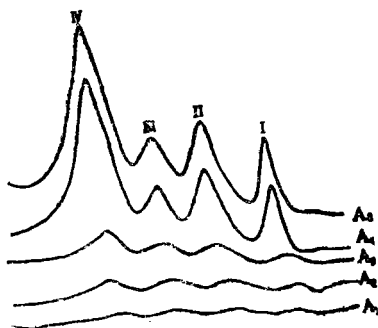


图3 游离卟啉(5号)旋转离心薄层析各组份可见吸收光谱图

(2) 从质谱系列特征(图4、5、6及表2)可以看到：原油的游离卟啉以DPEP为主(相当于 $308 + 14n$ 分子量系列)，DPEP/ETIO接近于3，碳数分布范围 $C_{27}-C_{35}$ ，核外甲基数大多在7—14之间，最强峰位于 $C_{31}-DPEP462$ ；油页岩的游离卟啉也以DPEP为主，DPEP/ETIO为4.5，最大丰度分子为 $C_{31}-DPEP476$ ，碳数分布较窄(为 $C_{29}-C_{35}$)；煤样的游离卟啉则以ETIO为主，DPEP/ETIO仅0.3，分子量478的 $C_{31}-ETIO$ 占绝对优势，核外甲基比DPEP多4个。

5号样品(油页岩)的游离卟啉，其旋转离心薄层层析各组份的质谱特征(图7、8)，亦显示为ETIO($A_1、A_2、A_3$)，DPEP($A_4、A_5$)。有一点必须注意，游离卟啉经旋转离心薄层层析层后，不论是DPEP还是ETIO，卟啉分子的范围都有所扩大(ETIO尤为明显)，碳数分布范围 $C_{24}(336)-C_{34}(506)$ ，最丰度分子为 $C_{29}-ETIO(394)$ ，与未层析分离的游离卟啉相比，提前了5—6个碳数。这可能是层析分离使低含量的低分子得到富集所致。

(3) 高效液相色谱是当前分离烷基卟啉的有效方法，本研究对一些游离卟啉也进行了高效液相色谱分析。从图9、表3可以看出，几乎所有的样品都是ETIO先于DPEP脱洗出来。江汉原油(4号)游离卟啉的液相色谱显示了以 $C_{31}-DPEP$ 为主峰的混合型谱图，DPEP/ETIO为3.2；抚顺油页岩(6号)游离卟啉的液相色谱图以 $C_{32}-DPEP$ 为主峰的脱氧植红初卟啉型，DPEP/ETIO为4.7；抚顺次烟煤(8号)则为 $C_{32}-ETIO(478)$ 为主峰，DPEP/ETIO仅0.39。从这些样品的液相色谱特征看，与可见吸收光谱、质谱等分析基本一致。

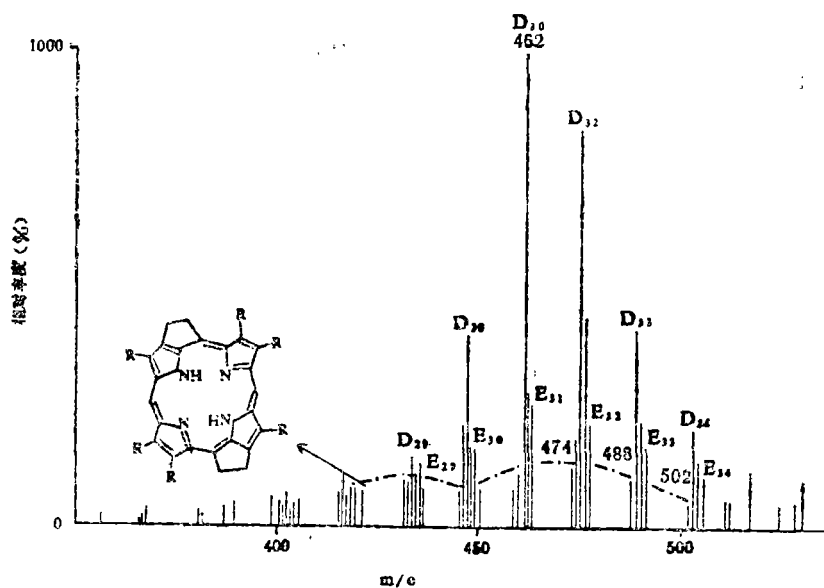


图4 江汉原油(4号)游离卟啉质谱图

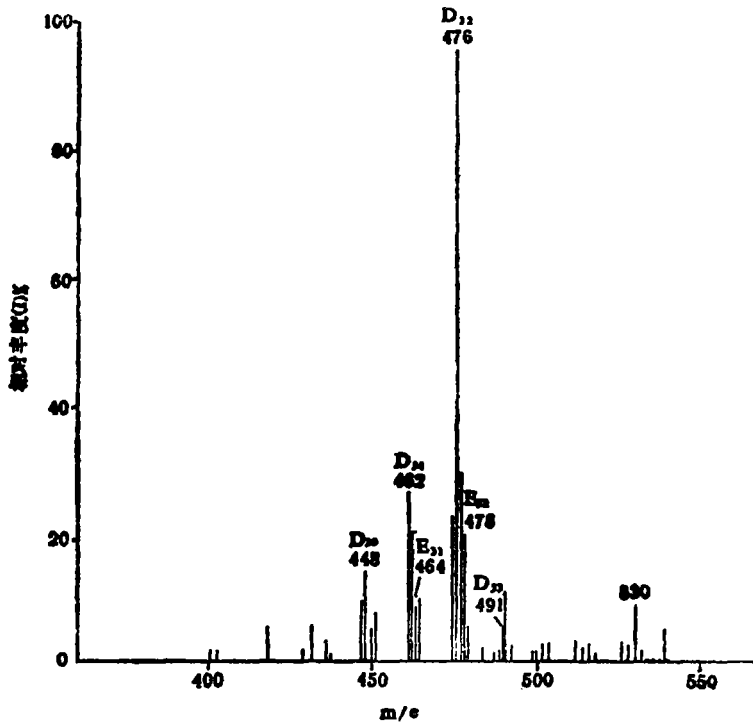


图5 抚顺油页岩(6号)游离卟啉质谱图

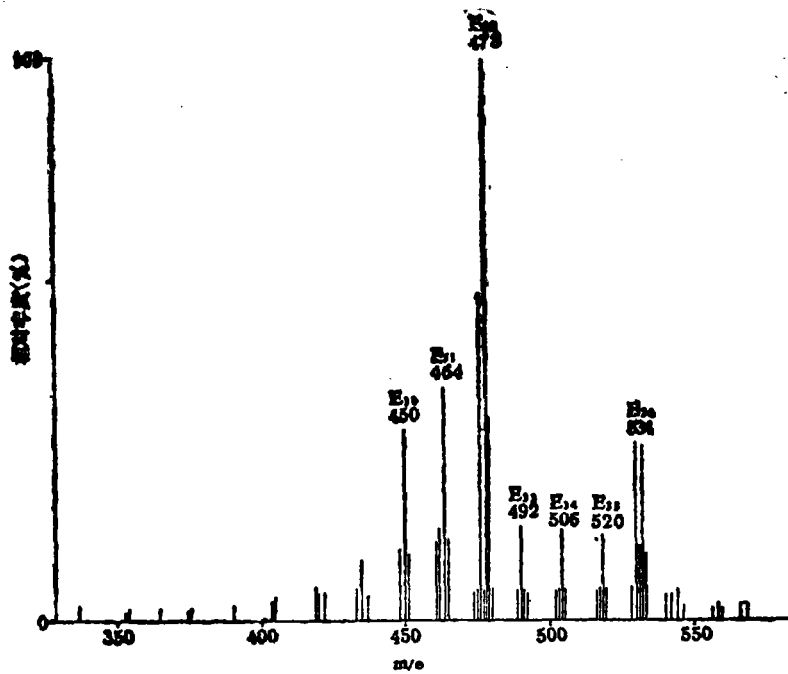


图6 抚顺次烟煤(9号)游离卟啉质谱图

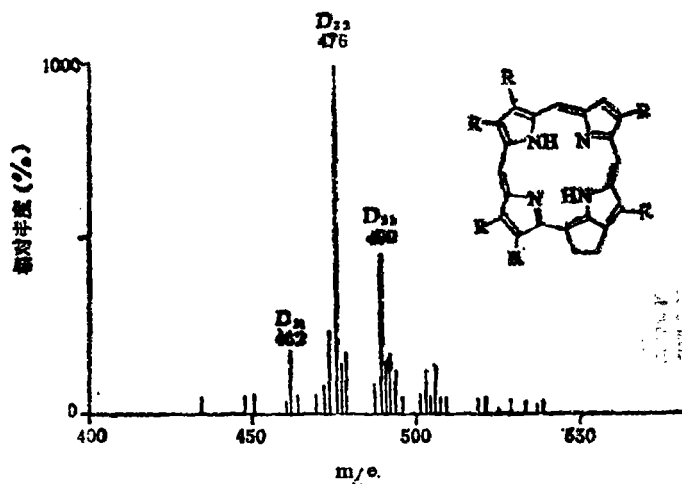


图7 游离卟啉(5号)旋转离心薄层层析A₁组份质谱图

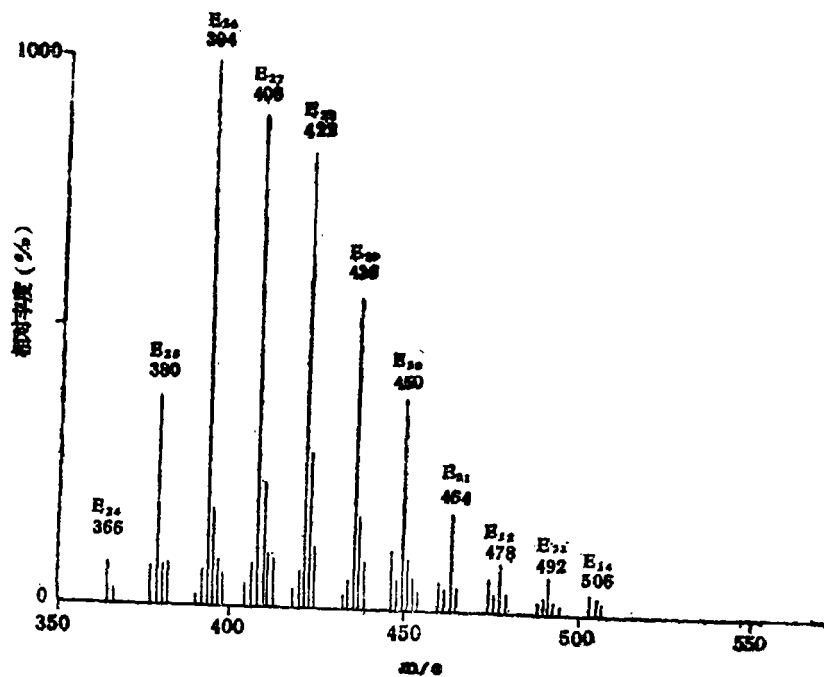


图8 游离卟啉(5号)旋转离心薄层层析A₂组份质谱图

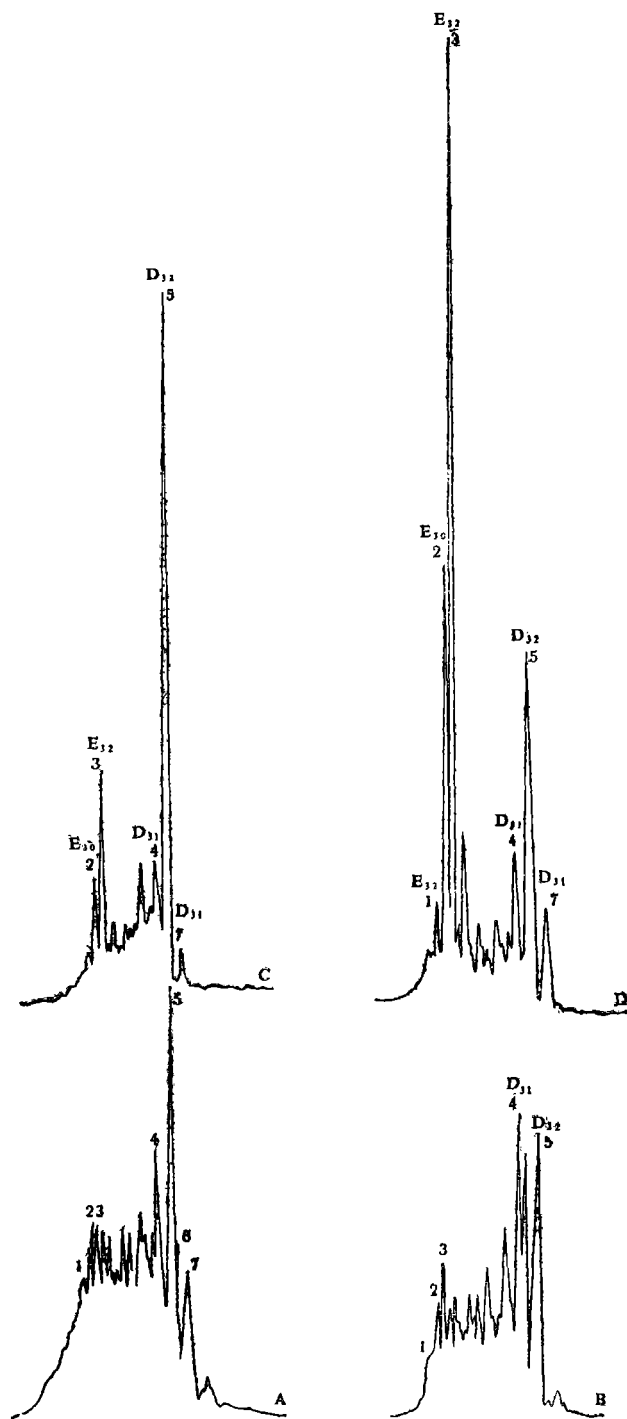


图 9 游离卟啉液相色谱图

A. 晏德福提供的原油卟啉

B. 江汉原油(4号)

C. 抚顺油页岩(6号)

D. 抚顺次烟油(9号)

液相色谱各峰归属表 表 3

峰位	1	2	3	4	5	6	7
归属	E32	E30	E32	D31	D32	D30	D31

(4) 荧光分光光度计鉴定游离卟啉旋转离心薄层层析各组份, 其光谱特征无论是DPEP还是ETIO, 发射峰均位于 E_{m574nm} 、 E_{m562nm} (图10)。与可见吸收峰类似, 峰位不变, 只是各峰强度随层析洗脱先后顺序二峰强度之比呈现有规律的变化 (表4), 同时ETIO的二峰比值小于DPEP的二峰比值。能否用这两峰的比值鉴别DPEP和ETIO值得进一步研究。

游离卟啉 (5号) 旋转离心薄层层析各组份数据表 表 4

组份	可见吸收光谱 ($m\mu$)	荧光 (E_x)	$\frac{E_{m574}}{E_{m625}}$	质谱 (m/e)	类型
A ₁	500 531.9 568.7 618	400			
A ₂	500 531.9 568.7 619	400	0.21	366 380 394 408 422 436 450 464 478 492 506	ETIO (310+14n)
A ₃	500 532.6 566.9 617	400	1.45		
A ₄	504 535 567 619	400	2.57		
A ₅	505 540 571 620	400	3.59	434 448 462 476 490 504 518 532	DPEP (308+14n)

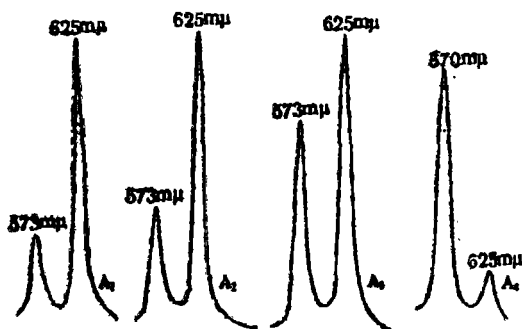


图10 游离卟啉 (5号) 旋转离心薄层层析各组份荧光发射光谱图

三、讨论

1. 本研究所分析的原油、油页岩及煤炭等样品的卟啉化合物, 仅含镍卟啉不含钒卟啉。这一卟啉化合物的组成特征, 将为研究海相、陆相沉积环境和沉积特征提供了信息。到目前为止, 在我国陆相沉积中还未发现钒卟啉含量较高的样品, 我们曾在新疆艾参1井2459米的侏罗系及托斯台K₁tg露头等样品中发现有钒卟啉的存在 (图11), 但含量极低, 无法进行定量。鉴此, 可认为, 不含或微含钒卟啉, 是我国陆相沉积特征之一。

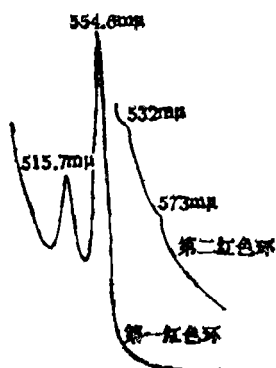


图11 新疆艾参1井暗灰色泥岩金属卟啉吸收光谱图
(层位深2459米)

另外,与国外海相沉积相比,我国陆相沉积中镍卟啉的含量也较低(表5)。这次分析样品中,第三系的抚顺油页岩(7号)镍卟啉的含量较高(达31.1ppm),比东营纯11井沙三段油页岩(3.21ppm)和江汉第三系潜江组生油岩(0.052ppm)高出10倍至数百倍。虽然在我国第三系沉积中确是少见,但与美国科罗拉多州的油页岩相比(表2),抚顺油页岩的镍卟啉含量还是低的。

卟啉化合物含量对比表

表5

国别	地层时代	样品数	砂质沉积物		样品数	泥质沉积物		样品数	碳酸盐岩		样品数	其它沉积物 土壤例外	
			NiP	VoP		NiP	VoP		NiP	VoP		NiP	VoP
国外	现代沉积物	1	—	—	7	—	—	3	—	—	12	—	—
	第三纪	6	17	17	31	61	55	2	—	—	40	50	45
	中生代	11	9	27	32	28	38	17	35	35	62	26	34
	古生代	9	—	11	27	18	15	39	5	18	81	10	17
	前寒武纪	5	—	66	7	14	—	5	—	40	18	6	28
中国陆相	第三纪	2	—	—	57	2	—	2	0.15				

注:国外资料据G.S.Hodgson, 1968。

国内资料系杨志琼等1980年以来的分析统计。

2.从分析结果可以看出,我国陆相沉积中烷基卟啉主要有脱氧植红初卟啉、初卟啉、玫红型卟啉、双环脱氧植红初卟啉等类型。另外,从四个吸收峰的强度关系、DPEP/ETIO比值、碳数分布、主峰碳数以及核外甲基数等可以看出,原油、油页岩及煤炭之间的卟啉分子的结构和类型存在着较大的差异。原油为混合型、油页岩为脱氧植红初卟啉型、煤为初卟啉型。

3.5号样品的游离卟啉,经旋转离心薄层层析后的质谱系列碳数分布范围变宽。主峰碳数提前了5—6个碳数。这种现象可能是由于薄层层析致使一些低含量的低分子得到浓缩。如果是这种原因,则旋转离心薄层层析分离将成为研究卟啉化合物的有效手段。

王光辉同志参加了质谱鉴定工作,在此表示感谢。

(收稿日期:1985年8月4日)

参 考 文 献

- [1] 杨志琼、孙崇忠，对我国原油中卟啉化合物的研究，石油勘探研究报告集（第二辑），中国工业出版社，1963年。
- [2] 杨志琼，我国主要含油气盆地原油中的卟啉化合物，石油勘探研究报告集（第三辑），1964年。
- [3] 徐濂，卟啉化合物和有机色素的分析方法及其在地质上应用的初步探讨，地球化学，第三期，1973年。
- [4] 史继扬，沾化凹陷原油和沉积岩中卟啉，中国科学，第11期，1983年。
- [5] 杨志琼等，江汉盐湖盆地原油及生油岩中生物标记化合物的特征及其地质意义，石油与天然气地质，第四卷第三期，1983年。
- [6] 周光甲等，湖相生油岩中四吡咯色素的分布及演化，石油实验地质，第五卷第一期，1983年。
- [7] Baker, E.W. and Pen, T.F., 1967, Mass Spectrometry of Porphyrins
I Characterization of Petroporphyrins, Journal of the American
Chemical Society, Vol.89, No.14, p.3631.
- [8] Eglinton, G., 1979, Petroporphyrins Structural Elucidation and the
Application of HPLC Fingerprinting to Geochemical Perblems, Advances
in Organic Geochemistry, p.41-26.
- [9] Hodgson, G.W., 1968, Geochemistry of Porphyrins, Chlorins and
Polycyclic Aromatics in Soils Sediments and Sedimentary Rocks,
AAPG., Vol.52, No.7, p.737-771.
- [10] S.E. Palmer and E.W. Baker, 1982, Tetrapyrrole Pigments in United
States Humic Coals, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.46, p.
1233, 1214.

ISOLATION, IDENTIFICATION, AND CORRELATION
OF PORPHYRINS IN CONTINENTAL CRUDE OIL,
SOURCE ROCK, AND SOME
CHINESE OIL SHALE AND COAL

Yang Zhiqiong Li Yimin Cheng Zhuengdi Zhang Dagiang

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

Abstract

This paper deals mainly with the methodology of the isolation, identification of porphyrins in solvent extraction, TLC, HPLC, GC-MS, UV-visible, and fluorescence spectrophotometry applicable to the crude oils and source rocks of Senli, Ji Zhong, and Liao He Oilfield, as well as oil shales and coals of Fusuin and Myomin basins. Correlation of these oil fields data and the differences among them suggest the following:

1. Free porphyrin type based on visible absorption spectrophotometry is of mixed type for crude oil and source rock; is of DPEP for oil shale; is of Etio for coal.

2. Ratio of DPEP/Etio is 2.2—3.4 for crude oil and source rock; is 4.5 for oil shale; is 0.3 for coal.

3. Maximum mass abundance of porphyrin molecules is 462 for crude oil and source rock; is 476 for oil shale; is 478 for coal.

4. Concentration of metal porphyrins is 53—424 ppm for crude oil; is 2.2—31 ppm for oil shale; is 0.25—2 ppm for coal.