

# 碳酸盐岩中天然沥青演化特征的再认识<sup>①</sup>

高志农

陈远荫

(中国地质大学石油系, 武汉 430074)

(武汉大学化学系, 430072)

天然沥青反射率( $R_{OB}$ )作为碳酸盐地层成熟度指标的可靠性是一直在探索而又未完全解决的重要问题。研究表明,各种成因类型的沥青具有不同的光性演化特征与规律,具有特征的分子结构与化学组成,必须建立各自特有的 $R_{OB}$ 与镜质体反射率( $R^0$ )关系式,并应利用不同沥青类型的特征结构与组成对其进行成因分类。此外,采用气相色谱/红外光谱联用技术(GC/FTIR)及高效液相色谱(HPLC)等对沥青中的芳烃馏份及沥青质的演化特征进行了初步研究。这些化合物的研究严重滞后,但确实蕴藏着丰富的演化信息。

关键词 天然沥青 成熟度 成因类型 碳酸盐岩

第一作者简介 高志农 男 36岁 副教授(博士) 有机地球化学

如何准确评价高演化碳酸盐烃源岩的成熟度是目前生产上急待解决的一个难题。由于碳酸盐岩的有机质丰度低,演化程度高,可溶组分很少,分子异构化达到终点乃至出现“逆转”现象,有机组分的荧光性消失,特别是缺乏镜质体,因而常规的有机地球化学演化指标无法应用(Teichmüller, 1986; 傅家谟等, 1989; Wilkins R W等, 1992)。对此,国内外地球化学工作者展开了大量有益的探讨,提出了一些有应用价值的演化参数(Jacob H, 1989; 肖贤明等, 1991; Buchardt B等, 1990; 郝石生等, 1995; 刘鑫等, 1991)。但由于这些参数均有其各自的使用范围及限制因素<sup>②</sup>,则应用效果尚不十分理想,有待进一步完善。

## 1 天然沥青的成因及其光性演化特征

我国的海相碳酸盐岩广泛分布着多种类型的天然沥青,则建立沥青反射率( $R_{OB}$ )与镜质体反射率( $R^0$ )的相关关系对划分碳酸盐层的热演化阶段至关重要。虽然现已建立了几种 $R_{OB}$ 与 $R^0$ 的关系式(Jacob H, 1989; 丰国秀等, 1988; 刘德汉等, 1994),但由于沥青成因的复杂多样性及形成的多期性,尤其是各类沥青的光性演化具有特殊性,严重影响了 $R_{OB}$ 作为可靠的成熟度指标。

地质体中天然产出沥青的种类繁多,结构、组成及性质差别很大。就其成因而言,天然沥青可划分为热变质沥青、生物-氧化沥青、动力变质沥青、脱沥青化沥青及氧化-热变沥青等;根据其形态、产状、颜色指标和形成期次,天然沥青又可划分为原生-同层沥青、后生-储层沥青、岩浆热变质作用沥青及表生-浅层氧化、脱气沥青4大类(刘德汉等, 1994)。由于碳酸盐岩既可以是烃源岩又能作储集岩和疏导岩,因而地质体中常存在着不同时期、多种油源形成的光性完全不同的各类沥青共生现象。如广西十万大山盆地地下三叠统( $T_1$ )和下二叠统茅口组( $P_{1m}$ )中不但有热变质沥青、氧化-热变沥青,还有大量的动力变质沥青;既有原生-同层沥青,又有后生-储层沥青。因而,笼统测试的 $R_{OB}$ 值相差很大,分布在0.66%~2.57%的广泛范围内,其中在0.8%~2.0%范围内分布较多。如果将原生与后生沥青分别统计(并考虑到局部岩浆活动情况),各组 $R_{OB}$ 值分布范围虽有一定程度的缩小,但仍然很广。 $T_1$ 层中原生-同层均质沥青的 $R_{OB}$ 值分布在0.94%~1.78%之间,非均质沥青的 $R_{OB}$ 值则更高,有时同一矿物晶洞中的原生沥青 $R_{OB}$ 值也相差甚远。由此可见,用 $R_{OB}$ 值确定地层经受过热演化阶段,判别其有机质的成熟度确实存在着不容忽视的问题。

① 本项研究系国家“九五”攻关项目96-111-03-04资助,是其前期基础性研究工作

② 高志农. 应重视选用芳烃演化参数评价高演化碳酸盐岩. 海相油气地质, 1997, 2(1): 11~14

研究表明,十万大山盆地碳酸盐岩中均质沥青稀少,相当多数的沥青(如充填于裂隙、晶洞、生物腔内的沥青)由于受压力和温度的双重作用,在漫长的地质年代中发生了结晶现象。这种成因的沥青在偏光镜下可见到晶形,而且具明显的消光现象,其反射率与结晶颗粒呈明显的消长关系(表1)。它们的形成时期较早,一般都是原生的。其化学组成与结构亦具特殊性,与热变质沥青有着显著差异(在下一节详细讨论)。经与众多分析结果(表2)对比,其反射率值明显偏高,不能代表沉积有机质的演化程度,不符合现有的 $R_{OB}$ 与 $R^0$ 关系式,表明其热演化光性特征具有特殊性。初步研究认为,此类沥青是由于长期处于地层压应力和一定温度作用下而形成的“压变”动力变质沥青。由于地层压力及区域异常压力系统对天然沥青形成的影响还普遍估量不足,此类沥青特别是其光性演化特征的研究几乎为空白。此类沥青

的揭示,对正确评价高演化碳酸盐烃源岩的成熟度和油气勘探前景具有十分重要的意义。此外,根据化学热动力学理论分析及初步模拟实验显示,低演化阶段形成的生物-氧化沥青在长期的温度、压力、催化和风化作用下,并不一定非得经历高热演化阶段也能形成与热演变固体沥青外观相似, $R_{OB}$ 值较高的难溶非热变质沥青。此时的 $R_{OB}$ 值不能表征地层的真实热演化程度,当然也不符合现有的 $R_{OB}$ 与 $R^0$ 关系。研究中我们发现,尽管十万大山盆地原生-同层沥青的 $R_{OB}$ 值相差较远,但若利用结构组成特征将“压变”沥青、氧化沥青与热变质沥青区分开后,原生-同层热变质沥青的 $R_{OB}$ 值分布范围比较窄,用现有关系式换算的 $R^0$ 值能较好地反映地层的演化程度。如经处理后巴西剖面T<sub>1</sub>碳酸盐层 $R_{OB}$ 分布在1.04%~1.37%之间,所换算的 $R^0$ 平均值接近1.2%,与表2所表征的演化阶段完全吻合。

表1 十万大山盆地巴西剖面原生沥青反射率与粒度的关系

结晶程度	均质沥青	细粒结晶沥青	中粒结晶沥青	粗粒结晶沥青
反射率均值	1.234%	1.519%	2.292%	2.545%
测点数	14	20	23	20
粒度均值		0.0045mm	0.007mm	0.010mm

表2 十万大山盆地巴西剖面沥青及有机质演化特征

演化参数	T <sub>1</sub> (第8层)	T <sub>1</sub> (第11、12层)	演化参数	T <sub>1</sub> (第8层)	T <sub>1</sub> (第11、12层)	
芳烃质子百分比 PAP(%)	23.6	21.8	OEP值	0.99	1.06	
* 700 总失重量(%)	> 20	> 20	H/C原子比	1.435	1.13	
芳环层面间距(nm)	d002	0.356	0.271	* $T_{max}$ (°C)	464	455
	d10L	0.350	0.267	包裹体*	大小( $\mu$ m)	3~10
晶核大小(nm)	$L_{c002}$	2.906	2.715		气液化(%)	5~10
	$L_{al0L}$	14.116	11.844	均一温度(°C)	大多数<100 极个别>150	大多数<100 少数120~150
芳环层数	8	8	$T_m/T_s$	0.96	1.17	
芳香度 $f_a$ (%)	71	68	甲基菲指数I	1.31	1.45	
* 无定形干酪根反射率(%)	1.34	1.31	二甲萘比值-1	2.42	2.73	
均质沥青反射率(%)	1.24	1.20				

(除\*标记外,全部为沥青样品的测试结果)

实验室模拟显示, 沥青在演化过程中由于发生缩聚反应而产生定向排列, 由非晶质结构演化为类结晶质结构, 从而导致反射率值增大。同一油源、不同成因类型的沥青在低演化阶段都表现为均一结构, 但因形成条件的差别, 其化学结构组成不同, 分子聚集形式各异, 在相同温度下,  $R_{OB}$  值有一定差异。当  $R_{OB}$  达到一定数值, 经历一个长短不一的中间相阶段, 主要呈球状结构、星点状结构等。进入中间相的起点  $R_{OB}$  值决定于沥青的结构组成及成因, 其中热变质沥青最高, 约为 2.0% 左右。最终因结构组成的差异而形成不同比例的镶嵌结构、片状结构、流动状结构及复合球状结构等多种光性结构聚集形式。特别需要指出的是,  $R_{OB}$  值也缓慢上升。这一结果为“压变”动力变质沥青的成因提供了实验依据。因此, 各类沥青的光性演化规律既有共性, 又有其各自的特殊性, 必须建立除热变质沥青以外其它成因类型沥青所特有  $R_{OB}$  与  $R^\circ$  关系式, 至少应根据成因类型对现有关系式进行校正。同样的情形在镜质体反射率研究中亦已揭示, 不同类型有机质的  $R^\circ$  在相同演化程度下数值大小不一, 需经综合分析、校对才能更好地用于成熟度评价。不过,  $R^\circ$  主要是抑制滞后效

应, 而  $R_{OB}$  在进入成熟期以后则表现为超前效应。

## 2 不同成因类型沥青的有机地球化学特征

为了揭示各类沥青特有的演化特征与规律, 并便于实际应用, 如何方便、准确地辨别沥青的成因类型是必须解决的问题。特定演化阶段形成的沥青类型的确认, 也对碳酸盐岩油气远景评价具有重要价值。然而, 现实的沥青分类方案不少, 但侧重点各不相同, 都忽视了一个至关重要的问题, 即未能充分吸收和利用各种成因沥青的必然本质反映——特征的分子结构与化学组成。研究表明, 不同成因类型的沥青不但具有特殊的热演化规律, 而且具有各自不同的有机地球化学特征。天然沥青的结构、组成含有许多深层次的信息, 与其成因有着“必要充分”的成生联系 (George S C, 1992; 邱蕴玉等, 1993)。我们在有关研究中亦获得了不少沥青结构组成与成因相互联系的定性或半定量信息 (表 3)。这些初步研究成果为利用特征的结构组成信息判断沥青的成因提供了依据, 奠定了基础。

表 3 各类沥青的有机地球化学特征

类 型	大分子 结构	$R_{OB}$ 值	分子 量	含 碳 量	芳 香 度	总 烃 含 量	轻 烃 组 分	芳 烃 含 量	杂 原 子 含 量	非 烃 含 量	稳 定 环 状 物 含 量	碳 同 位 素 值	自 由 基 浓 度	碳 原 子 面 网 间 距	晶 核 大 小	芳 环 层 数
热变质 沥青	体型 为主	++	+++	+++	++	--	---	++	+	++	+	++	++	--	++	++
生物- 氧化 沥青	支链型 为主	-	-	--	--	-	---	-	++	+	---	--	--	++	--	---
氧化- 热 变沥青	体型、网 状为主	+	++	+	+	--	+	+	+	+	-	+	+	-	+	+
“压变”动力 变质沥青	网状为主	+++	++	+	+	-	-	+	+	+	-	+	+	---	+	+
脱沥青化 沥青	直链、支 链型为主	--	-	--	--	--	-	--	++	++	---	---	---	++	---	---

(+++ 表示数值相对极高, ++ 表示高, + 表示较高, - 表示较低, -- 表示低, --- 表示极低)

利用沥青的结构组成特征与成因的成生联系能方便、准确地对其进行分类, 特别是若同一盆地存在多种沥青类型时, 在现有研究程度下使用此分类方案尤为有效。沥青中的特殊化学组成与分子结构对于判别其成因类型极为重要。生物- 氧化沥青的大分子间常有硫链, 缺乏萘、菲系列, 尤其缺乏正烷烃

及破坏了饱和烃中正烷烃、类异戊二稀烃、支链烷烃、环烷烃的正常组合分布序次, 常可检测到 25-降藿烷化合物系列, 红外吸收峰  $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$  比值大都大于 2; 脱沥青化沥青中有机物各系列均富集  $C_{18}$  以上重组分, 支链烷烃和环烷烃含量高,  $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$  比值大于 2; 氧化- 热变沥青的

正构和异构烷烃分布明显不协调,常出现  $\text{Ph} - \text{nC}_{18}$  的优势,相对富集  $\text{C}_{20}$ 以下轻馏份,芳烃组分呈低联苯及较高的菲、蒽系列,萘系列化合物一般较低,少数也有一定含量;热变质沥青以缩合碳为主要格架,金刚烷等次生稳定的环状化合物含量较高,其中1-甲基金刚烷和4-甲基双金刚烷含量比较高,而多甲基金刚烷含量相对较低,三环萜烷、孕甾烷时常较丰富,  $\text{Pr}/\text{Ph} < 1$ , OEP 为 1 左右,  $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$  比值较小,一般小于 1.5; ‘压变’动力变质沥青是具有特殊光性演化特征的天然有机结晶物,极难溶,  $R_{\text{OB}}$  值很高,其  $R_{\text{OB}}$  值升高的主要原因是由于压应力导致沥青重结晶而引起的。大分子内烷基链相对热变质沥青要多和长,分子聚集形式十分紧密,次生环状化合物含量较低,尤其是1-甲基金刚烷和4-甲基双金刚烷含量低,热解产物中杂原子含量及烷烃、环烷烃含量明显比热变质沥青高,而芳烃含量明显偏低,  $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$  一般为 1.5 左右, C/H 原子比较热变质沥青低,热解产物中各系列化合物从低至高碳数均有分布。这些结构、组成特征为我们判别十万大山盆地存在着多种类型的沥青,特别是为确认 ‘压变’动力变质沥青提供了重要依据。由于高演化热变质沥青和 ‘压变’动力变质沥青的可溶组分极少,我们是采用超临界抽提及封闭加压萃取的方法获得沥青的可溶组分后,再进行其后续分析的。

### 3 天然沥青中芳烃化合物及沥青质的演化意义

沥青中芳香化合物(包括杂原子芳香物)和沥青质的演化特征是揭示碳酸盐烃源岩成熟度的重要信息源。同时,这两类组分的有效检测也是利用结构组成进行沥青成因分类的重要基础。

地质体中的有机化合物随着演化程度的增高,环化、芳香化程度增加,芳香物的分子量上升,可达到很高(Simoneit B R T 等,1995)。次生的稳定环状物——金刚烷系列的含量也增加,它们是在高温热力作用下由多环芳烃经强路易斯酸催化剂作用而形成的,其形成不受有机质输入、烃源岩沉积环境等因素的影响。由于这些化合物的结构组成具有特殊的稳定性,则拥有较强的抗氧化、抗演化能力,在高演化阶段仍与油气生成及烃源岩的成熟度有着良好的

相关性。国内近期新提出的金刚烷参数及芳核平均结构尺寸指标都是以此为基础的。

然而,由于芳烃馏份十分复杂,异构体众多,分离鉴定十分困难,研究整体滞后,至今还难以单独应用芳烃演化参数有效地评价高演化碳酸盐烃源岩。近年来,国内外有机地球化学界开始尝试引进和开发与色-质联机(GC/MS)具互补性、对几何异构体鉴定有效的气相色谱/付里叶变换红外光谱联机(GC/FTIR)。该技术尤其适用于组成复杂、结构相似的芳香烃混合物的分离鉴定(Radke M 等,1993;高志农等,1997),甚至在无标样的情况下亦可方便有效地鉴定煤焦油轻馏份中的复杂组成(Zhang M J 等,1992)。对于多元稠环芳香化合物,采用超临界流体色谱(SFC)/FTIR 联用技术检测,效果更佳(Raynor M W 等,1988)。实测显示,可作为成熟度参数的二甲萘位置异构体在 GC/MS 质量色谱图上无法确定,在 GC 中亦较难分离,而在红外光谱图上由于具有不同的指纹峰可方便地分辨其各种异构体,其中对 GC 分不开的位置异构体采用差谱技术能分别有效地检测。三甲基菲指数也常因分析误差造成应用上的偏差,而采用 GC/FTIR 分析,其检测效果是 GC、GC/MS 等测试手段所无法达到的(Radke M 等,1993)。我们曾利用 GC/FTIR 分析过十万大山盆地沥青中的萘、菲等稠环芳烃系列,为确定十万大山盆地  $T_1$  碳酸盐岩仍处于成熟阶段提供了一项有力的证据(见表 2)。

沥青质重组分是沥青中含量高、极稳定、最复杂的部分,抗后生变化能力强,是评价高演化碳酸盐烃源岩及辨别沥青成因的重要组成。其分析研究是当今有机地球化学研究的一个技术难点和学术热点,对分析技术提出了很高的要求。实践表明,高效液相色谱(HPLC)、SFC、热解色谱等技术与质谱、红外光谱的联用是沥青质最有前途的有效检测手段(Hsu C S 等,1994;Sheu K 等 1992;Liang Y Z, 1992;Serio M A 等,1996)。

我们曾对十万大山盆地碳酸盐层沥青中的沥青质进行过分子量测定及结构组成分析,发现随着演化程度的上升,其分子量变小,分布变窄,重均分子量与数均分子量之比值变小,结构与组成趋于单一化,杂原子含量减少,碳含量增高,各种官能团含量逐渐降低,芳香结构比例增加(表 4)。这些变化趋势基本不受沥青成因类型的影响,为碳酸盐岩演化程度的准确评价提供了一条途径。

表 4 十万大山盆地沥青中沥青质的结构组成特征

剖面、地点	层位及层次	数均 分子量( $M_N$ )	重均 分子量( $M_W$ )	$M_W$ $M_N$	元素归一化重量百分含量(%)				PAP (%)	1460cm <sup>-1</sup> 1600cm <sup>-1</sup>
					C	H	O	N		
岫西	T <sub>4</sub> (第 8 层)	1190	2515	2.11	79.02	10.18	10.03	0.77	23.6	1.66
	T <sub>4</sub> (第 9 层)	1216	2307	1.90	83.31	8.21	8.07	0.41	19.8	1.90
	T <sub>4</sub> (第 11、12 层)	1207	2431	2.01	77.91	10.97	9.96	1.16	21.8	1.84
	T <sub>4</sub> (第 22 层)	1163	2176	1.87	81.52	9.11	7.92	1.45	22.1	1.53
江洲	T <sub>3</sub> (第 14 层)	1145	2107	1.84	83.81	9.89	5.71	0.59	20.1	1.32
平花村	P <sub>1m</sub>	1085	1873	1.73	85.30	8.90	5.45	0.35	15.6	1.01

## 4 结语

碳酸盐岩中的天然沥青蕴藏着丰富的热演化信息。各类沥青具有不同的热演化规律,除现已有的适用于热变质沥青的  $R_{OB}$  与  $R^0$  关系式外,还必须建立其它成因类型沥青的特有  $R_{OB}$  和  $R^0$  关系式;不同类型的天然沥青具有特征的分子结构与化学组成,是进行成因分类的基本依据和重要基础;沥青中的芳烃馏份及沥青质组分是揭示其热演化特征的重要信息源,引进新的测试技术可对它们作有效地分析研究。

作者对共同研究十万大山盆地沥青光学特征的中国地质大学石油系陆明德教授及广西石油勘探指挥部致以谢意。

## 参 考 文 献

- Teichmüller. Organic petrology of source rocks, history and state of the art. *Org Geochem*, 1986, 10(1~3): 581~599
- 傅家谟, 贾蓉芬, 刘德汉等. 碳酸盐岩有机地球化学. 北京: 科学出版社, 1989, 77~90
- Wilkins R W, Wilmshurst J R, Russel N J et al. Fluorescence alteration and the suppression of vitrinite reflectance. *Org Geochem*, 1992, 18(5): 629~640
- Jacob H. Classification, structure, genesis and practical importance of natural solid bitumen (migrabitumen). *Int J coal Geol*, 1989, 11(1): 65~79
- 肖贤明, 刘德汉, 傅家谟. 沥青反射率作为烃源岩成熟度指标的意义, *沉积学报*, 1991, 9(增刊): 138~146
- Buchardt B, Lewan M D. Reflectance of vitrinite-like macerals as a thermal maturity index for Cambrian-Ordovician Alum Shales southern Scandinavia. *AAPG Bull*, 1990, 74(4): 394~406
- 程顶胜, 郝石生, 王飞宇. 高过成熟烃源岩成熟度指标- 镜状体反射率, *石油勘探与开发*, 1995, 22(1): 25~28
- 刘鑫, 杨传忠. 碳酸盐岩矿物流体包裹体的主要研究方法及其应用. *石油实验地质*, 1991, 13(4): 339~406
- 丰国秀, 陈盛吉. 岩石中沥青反射率与镜质体反射率之间的关系. *天然气工业*, 1988, 8(3): 20~25
- 刘德汉, 史继扬. 高演化碳酸盐岩非常规评价方法探讨. *石油勘探与开发*, 1994, 21(3): 113~115
- George S C. Analytical approaches for determining the origin of solid bitumen: a integrated review. 3rd Conf Pet Geochem Explor Afr- Asia Reg, Melbourne. 1992, 2: 10~13
- 邱蕴玉, 徐濂. 扬子区海相油气保存条件及油气成藏规律研究. 孙肇才, 郭正吾主编. 中国南方古、中生界海相油气勘查研究. 北京: 科学出版社, 1993, 184~206
- Simoneit B R T, John C F. High molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in hydrothermal petroleum - indicators of high temperature and water washing. *AAPG Bull*, 1995, 79(6): 925
- Radke M, Bzdinski H, Pierard C et al. Chromatographic retention behavior of trimethylphenanthrenes and their identification by GC-FTIR in geological samples. *Polycyclic Aromat Compd*, 1993, 3(Suppl): 467~474
- 高志农, 牛菲. 芳香烃混合物分离鉴定新方法——气相色谱/红外光谱联机, *天然气工业*, 1997, 17(3): 70~72
- Zhang M J, Li S D, Chen B J. Compositional studies of high-temperature coal tar by GC/FTIR analysis of light oil fractions. *Chromatographia*, 1992, 33(3~4): 138~146
- Raynor M W, Davis I L, Bartle K D et al. Supercritical fluid extraction/capillary supercritical fluid chromatography / Fourier transform infrared microspectrometry of polycyclic aromatic compounds in a coal tar pitch. *HRC & CC*, 1988, 11(11): 766~775
- Hsu C S, Qian K, Robbins W K. Nitrogen speciation of polar petroleum compounds by compounds class separation and online liquid chromatography-mass spectrometry(LC-MS). *J High Resolut Chromatogr*, 1994, 17(4): 271~276
- Sheu K, Lavigne G, Sandhu H et al. Use of comined micro ex-

tractor SFC interface and micro Fourier transform infrared spectroscopy for characterization of the low molecular weight fractions of asphalt. *Fuel Sci Technol Int*, 1992, 10(4~6): 825~834

20 Liang Y Z. On-line pyrolysis of asphaltenes and kerogen studies by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Fuel*, 1992, 71(1): 125~127

21 Serio M A, Bassilakis R, Solomon P R. Use of TG-FTIR analysis for the characterization of fuels and resources. *Prepr Pap - Am Chem Soc, Div Fuel Chem*, 1996, 41(1): 43~50

(收稿日期: 1997年12月22日)

## NEW UNDERSTANDING TO THE EVOLUTIONARY CHARACTERISTICS OF NATURAL BITUMEN IN CARBONATE ROCKS

Gao Zhinong

(China University of Geosciences, Wuhan 430074)

Chen Yuanyin

(Wuhan University, Wuhan 430072)

### Abstract

The reliability of natural bitumen reflectance ( $R_{OB}$ ) as a maturity index of carbonate strata is always a controversial issue which has not been settled completely. It is revealed in studies that bitumen of different genetic type possesses different optical evolutionary characteristics and rules and has characteristic molecular structural and chemical composition. Therefore, special relational equations between  $R_{OB}$  and vitrinite reflectance ( $R^0$ ) must be set up respectively for different bitumen, and the geneses of bitumen be classified according to the characteristic structure and composition of different bitumen types. Besides, the evolutionary characteristics of aromatic fraction and asphaltene in bitumen are studied preliminary by means of Gas Chromatography/ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (GC/FTIR) and High-performance Liquid Chromatography (HPLC). There are indeed a wealth of evolutionary information in these compounds. But the studies on them is seriously behindhand.