

# 甾烷和藿烷的国产 X 型分子筛分离制备实验研究

李二庭<sup>1,2</sup>, 向宝力<sup>1,2</sup>, 李 际<sup>1,2</sup>, 迪丽达尔·肉孜<sup>1,2</sup>,  
王汇彤<sup>3</sup>, 马万云<sup>1,2</sup>, 刘翠敏<sup>1,2</sup>, 张晓刚<sup>1,2</sup>

(1. 新疆砾岩油藏实验室, 新疆 克拉玛依 834000;

2. 中国石油 新疆油田分公司 实验检测研究院, 新疆 克拉玛依 834000;

3. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083)

**摘要:** 采用国产 10X 和 13X 型分子筛对甾烷和藿烷类生物标志物进行吸附和脱附实验, 探讨两种分子筛在制备甾烷和藿烷类化合物过程中的稳定碳同位素分馏效应, 为甾烷和藿烷单体化合物的分离技术提供一种可靠方法。结果表明, 两种分子筛对不同类型化合物的吸附作用不同, 对甾烷化合物中的 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -20S, 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ -20R, 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ -20S 三种构型吸附能力最弱, 其次是 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -20R 构型的甾烷系列  $\beta$ -胡萝卜烷和伽马蜡烷。13X 型分子筛对藿烷组分吸附能力强于 10X 型分子筛, 可用于藿烷类化合物的分离; 而 10X 型分子筛对甾烷组分吸附能力强于 13X 型分子筛。通过控制淋洗液的用量, 能够分别分离不同构型的甾烷化合物。获得的甾烷和藿烷化合物单体烃稳定碳同位素分析结果显示, 分离过程中无碳同位素分馏现象, 重复性非常好, 说明国产 10X 和 13X 型分子筛可用于甾烷和藿烷类化合物的分离富集及其单体烃碳同位素研究。

**关键词:** 分子筛; 甾烷; 藿烷; 单体烃碳同位素; 生物标志化合物; 油气地球化学

中图分类号: TE135

文献标识码: A

## Separation of steranes and hopanes by domestic X-type molecular sieves

LI Erting<sup>1,2</sup>, XIANG Baoli<sup>1,2</sup>, LI Ji<sup>1,2</sup>, ROUZI · Dilidaer<sup>1,2</sup>,

WANG Huitong<sup>3</sup>, MA Wanyun<sup>1,2</sup>, LIU Cuimin<sup>1,2</sup>, ZHANG Xiaogang<sup>1,2</sup>

(1. Xinjiang Laboratory of Petroleum Reserve in Conglomerate, Karamay, Xinjiang 834000, China;

2. Research Institute of Experiment and Testing, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, China;

3. Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Domestic 10X-type and 13X-type molecular sieves were used for the adsorption and desorption experiments of steranes and hopanes, and their stable carbon isotopic fractionation by the two kinds of molecular sieves during separation process was discussed in detail. These two kinds of molecular sieves have various adsorption effects on different types of compounds. They both have the weakest adsorption capacities for 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -20S steranes, 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ -20R steranes and 5 $\alpha$ , 14 $\beta$ , 17 $\beta$ -20S steranes, followed by 5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$ -20R steranes,  $\beta$ -carotane, and gammacerane. The 13X-type molecular sieve has stronger adsorption capacity for hopanes than that of the 10X-type molecular sieve, which can be used for the separation of hopanes. The 10X-type molecular sieve has stronger adsorption capacity for steranes than that of the 13X-type molecular sieve. By controlling the amount of eluent, different configuration of steranes can be further separated. The stable carbon isotopes of steranes and hopanes showed that no carbon isotopic fractionation occurred during separation process and the repeatability was very good, indicating that domestic 10X-type and 13X-type molecular sieves can be used for steranes and hopanes separation.

**Key words:** molecular sieve; steranes; hopanes; compound specific carbon isotope; biomarkers; petroleum geochemistry

在油气地球化学领域, 稳定碳同位素分析技术已在油源对比、烃源岩的沉积环境、成熟度研究及有机化合物的生物前驱物探讨等方面得到了广泛应用<sup>[1-6]</sup>。随着分析技术的发展, 有机分子单体稳

定碳同位素已深入应用于有机地球化学的研究中, 生物分子的分布与碳同位素组成特征的联合应用, 可以大大增强追踪古环境中有机质来源和恢复古生物化学过程及沉积环境的能力<sup>[7-8]</sup>, 在油源精细

对比方面的作用也更显著<sup>[9-12]</sup>。相比于正构烷烃而言,甾烷和藿烷类生物标志化合物的单体同位素分析技术研究较少<sup>[13-15]</sup>,主要是由于这些生物标志物在地质样品中含量极低,单体制备中存在同位素的分馏<sup>[16-17]</sup>,因此,要得到准确的单体同位素数据,必须对其单体分子进行有效的分离富集。

目前国内外分离、富集饱和烃生物标志化合物的方法主要包括 Silicalite 法<sup>[18-20]</sup>、分子筛法<sup>[21-26]</sup>、尿素络合法<sup>[27]</sup>和硫尿络合法<sup>[28]</sup>,对藿烷和甾烷类化合物的分离富集主要采用前两种方法。如董爱正等<sup>[20]</sup>采用活化的 Silicalite 柱子实现了藿烷馏分离富集;WHITEHEAD 等<sup>[21]</sup>发现,孔径大小接近 0.8 nm 的 NaX 和 10X 分子筛对支链藿烷类化合物具有较强的吸附作用,且对 22S 构型的藿烷异构体吸附强度大于 22R 构型的藿烷异构体。KENIG 等<sup>[23]</sup>采用超稳 Y 型分子筛进行固相填料,在高效液相色谱上实现了甾烷类与藿烷类化合物的分离,证明分子筛分离生物标志化合物的过程中无同位素“分馏”效应,但该类型材料在国内尚无法购买。王汇彤等<sup>[25]</sup>采用国产的不同种类 Y 型分子筛对甾烷和藿烷类化合物进行了吸附和脱附实验,发现 NaY 分子筛对不同构型的甾烷和藿烷类化合物具有不同的吸附行为,可用于生物标志化合物的分离。

本文通过国产 10X 和 13X 型分子筛对甾烷和藿烷类化合物的吸附对比实验,探讨两种分子筛在制备这些化合物过程中的同位素分馏效应,为其单体化合物的分离技术不断改进提供借鉴。

## 1 实验

### 1.1 饱和烃制备

称取原油或地质样品氯仿抽提物 60~100 mg,加入二氯甲烷溶解后,加少许细粒硅胶吸附,挥发二氯甲烷,取 6 g 经 180 °C 活化 4 h 后的细粒硅胶(100~200 目)在振荡条件下装入层析柱,将吸附样品的细粒硅胶转入柱子中,用正己烷淋洗,当柱子下端溶液流出时,加 10 mL 正己烷,收集饱和烃馏分。

### 1.2 异构烷烃和环烷烃制备

采用 ZSM-5 分子筛吸附的方法分离正构烷烃,从而实现异构烷烃和环烷烃的制备。方法如下:取饱和烃样品加入 ZSM-5 分子筛充填的层析柱,分子筛质量为饱和烃质量的 100 倍,用 20 mL 异辛烷多次淋洗,得到饱和烃中的异构烷烃和环烷烃组分,并进行称量。

### 1.3 分子筛吸附实验

国产 13X 型分子筛吸附甾烷及藿烷实验:13X 型分子筛用前需经 550 °C 活化 10 h,取制备好的异构/环烷烃样品 20 mg 左右,二氯甲烷溶解后,加少许 13X 型分子筛吸附,挥发二氯甲烷,静置过夜。取 300 倍左右样品质量的 13X 型分子筛(60~80 目)在振荡条件下装入层析柱中,将吸附样品的 13X 型分子筛转入柱子中,用冷的正戊烷淋洗,收集从分子筛填充柱淋洗下来的正戊烷淋洗液 1 mL 六份,20 mL 和 40 mL 的各一份,进行色谱/质谱检测。层析柱中的残留物经异辛烷加热回流 10 h,过滤收集滤液,进行色谱/质谱检测。

国产 10X 型分子筛吸附甾烷及藿烷实验,过程基本同 13X 分子筛吸附实验:10X 型分子筛用前需经 550 °C 活化 10 h,取制备好的异构/环烷烃样品 20 mg 左右,二氯甲烷溶解后,加少许 10X 型分子筛吸附,挥发二氯甲烷,静置过夜。取 300 倍左右样品质量的 10X 型分子筛(60~80 目)在振荡条件下装入层析柱中,将吸附样品的 10X 型分子筛转入柱子中,用冷的正戊烷淋洗,每 2 mL 淋洗液收集一份,共收集八份,进行色谱/质谱检测。层析柱中的残留物经异辛烷加热回流 10 h,过滤收集滤液,进行色谱/质谱检测。

### 1.4 仪器分析

色谱/质谱分析:色谱仪为安捷伦公司生产的 6800 型号,质谱仪为热电公司生产的 DSQ-II 型。采用 HP-5 柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度 300 °C,载气 He;初始温度 100 °C,恒温 3 min,以 2.6 °C/min 升温至 300 °C,恒温 9 min;传输线温度 300 °C,离子源温度 250 °C,离子化方式为 70 eV 电子轰击,发射电流 200 μA,分析采用全扫描和选择离子方式。

单体烃碳同位素分析:采用 Thermo 公司生产的 MAT-253 型,单体烃同位素标准样品来自美国 Indiana 大学。采用 DB-1 柱(60 m×200 μm×0.25 μm),初始温度 70 °C,恒温 5 min,以 4 °C/min 升温至 240 °C,再以 3 °C/min 升温至 320 °C,恒温 30 min;进样口温度为 300 °C,采用分流进样模式,分流比为 20:1,燃烧炉温度 900 °C,离子化能量 70 eV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 国产 13X 型分子筛吸附行为实验

国产 13X 型分子筛对甾烷和藿烷类化合物的吸附及脱附实验结果见图 1 和图 2。图 1 为正戊

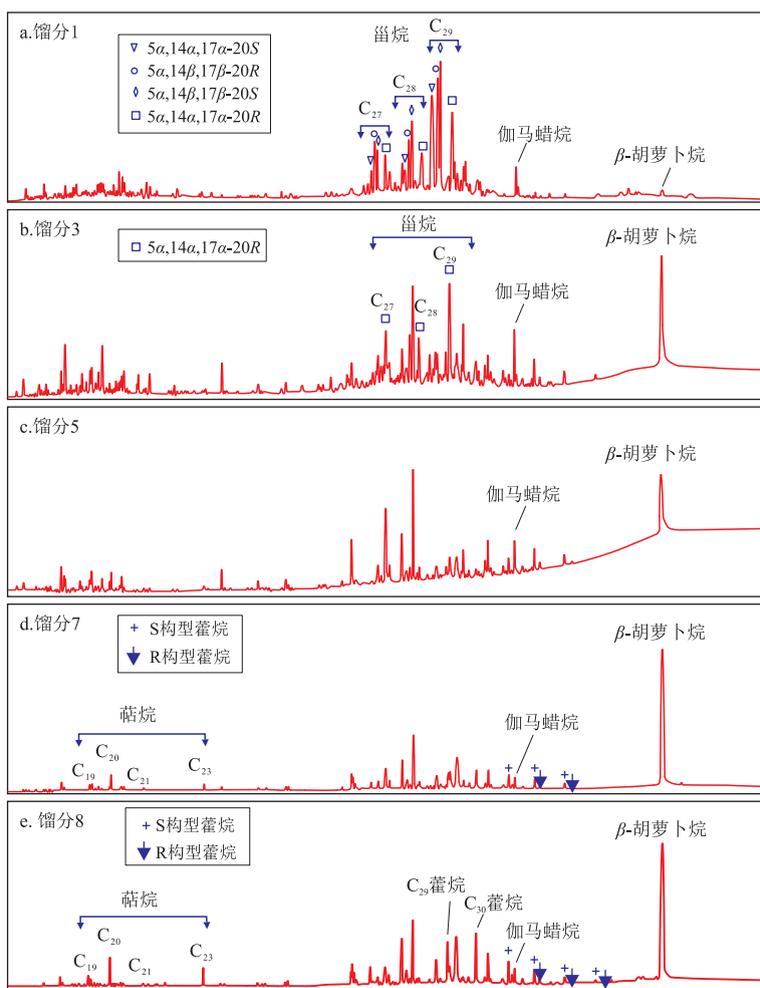


图 1 国产 13X 型分子筛柱淋洗下不同馏分总离子流图

Fig.1 Total ion current of different fractions eluted from domestic 13X molecular sieve column

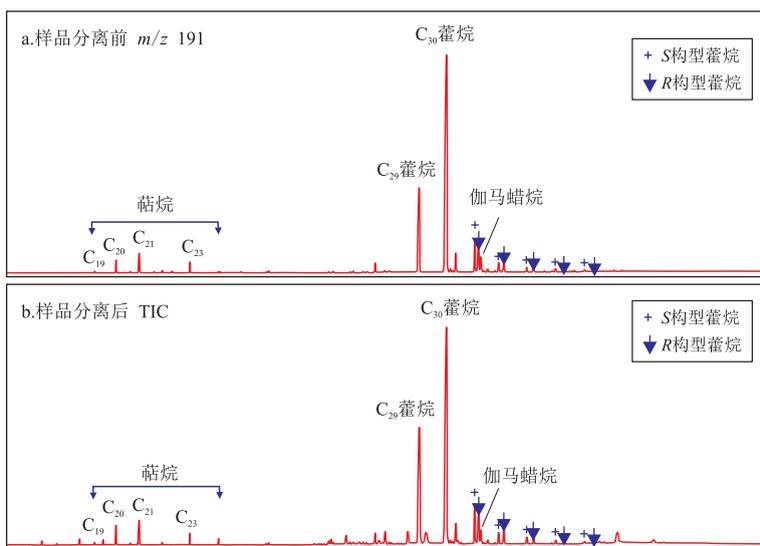


图 2 异辛烷抽提 13X 分子筛残留馏分总离子流和  $m/z$  191 图

Fig.2 Total ion current and  $m/z$  191 of residual fractions of domestic 13X molecular sieve extracted by iso-octane

烷从 13X 型分子筛淋洗下来各馏分的色谱/质谱图。从图 1 中可以看出,13X 型分子筛对甾烷化合物的  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha - 20S$ 、 $5\alpha, 14\beta, 17\beta - 20R$  和

$5\alpha, 14\beta, 17\beta - 20S$  三种构型吸附相对较弱, 优先被淋洗下来; 随着淋洗进行,  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha - 20R$  构型的甾烷系列含量明显提高, 其次是伽马蜡烷、 $\beta$ -胡

萝卜烷。在前 2 个馏分中,除少量伽马蜡烷外,几乎全是甾烷的系列化合物;随着淋洗的继续,5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -20S、5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ -20R 和 5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ -20S 构型的甾烷系列化合物完全脱附,馏分中开始出现部分构型的藿烷化合物(图 1c)。13X 型分子筛对 S 构型的藿烷吸附能力低于 R 构型的藿烷,馏分 5 中 S 构型的藿烷含量远远高于 R 构型的藿烷(图 1e),而馏分 7 中 S 构型的藿烷含量与 R 构型的藿烷基本接近(图 1d),说明 13X 型分子筛对藿烷的吸附也并非完全一致。

从 40 mL 正戊烷淋洗馏分 8 中的化合物组成和色谱/质谱检测强度来看(图 1e),30 mL 的正戊烷可以从 13X 型分子筛上淋洗下甾烷的系列化合物,而藿烷系列化合物大部分仍然吸附在 13X 型

分子筛上,这从异辛烷抽提 13X 型分子筛残留物的结果也可以证实这一点。图 2 是异辛烷抽提下来的馏分进行色谱/质谱检测,总离子流图谱与  $m/z$  191 图谱完全一致,说明 13X 型分子筛可以用柱层析的方法对藿烷类化合物进行富集,可以实现藿烷类化合物的生物标志化合物同位素测定。甾烷也可以通过 13X 类分子筛分离出,并满足生物标志化合物同位素的测定分离度。

## 2.2 国产 10X 型分子筛吸附行为对比实验

国产 10X 型分子筛对甾烷和藿烷类化合物的吸附实验结果见图 3 和图 4。图 3 为正戊烷从 10X 型分子筛淋洗下来各馏分的色谱/质谱图,从前 2 个馏分的色谱/质谱图可以看出:10X 型分子筛对甾烷化合物的 5 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,17 $\alpha$ -20S、5 $\alpha$ ,14 $\beta$ ,17 $\beta$ -20R 和

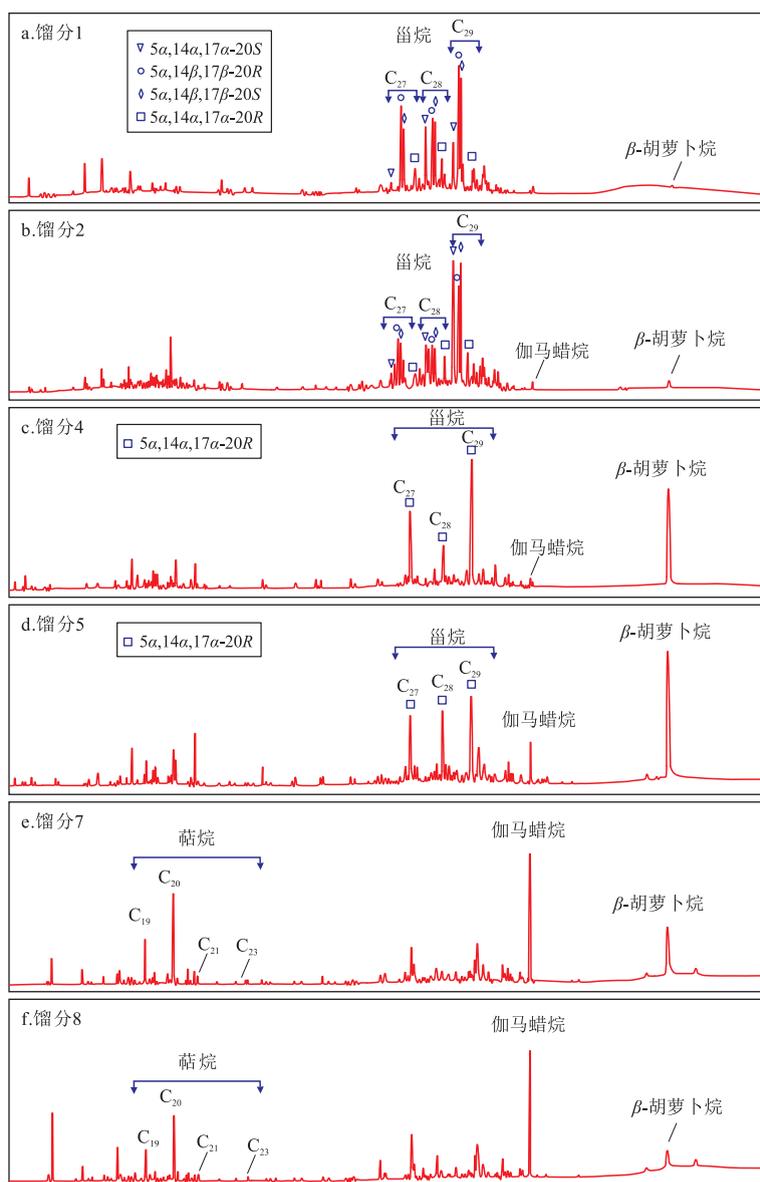


图 3 国产 10X 型分子筛柱淋洗下不同馏分总离子流图

Fig.3 Total ion current of different fractions eluted from domestic 10X molecular sieve column

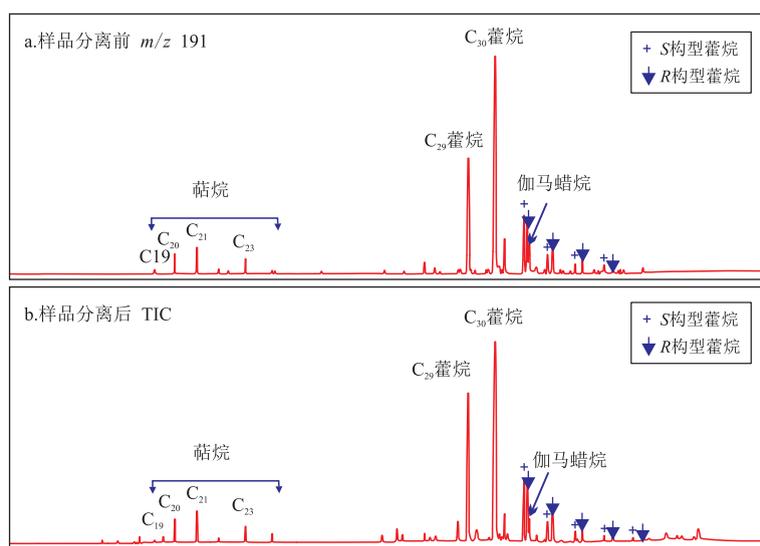


图4 异辛烷抽提 10X 分子筛残留馏分色谱/质谱 TIC 和  $m/z$  191 图

Fig.4 Total ion current and  $m/z$  191 of residual fractions of domestic 10X molecular sieve extracted by isooctane

$5\alpha, 14\beta, 17\beta-20S$  三种构型吸附最弱, 首先被正戊烷淋洗下来(图 3a, b); 其次是  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20R$  构型的甾烷系列(图 3c),  $\beta$ -胡萝卜素(图 3d) 和伽马蜡烷(图 3e), 在馏分 1 中几乎全是甾烷的系列化合物。随着淋洗的进行,  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20S$ 、 $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20R$  和  $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20S$  构型的甾烷系列化合物完全脱附,  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20R$  构型的甾烷系列、 $\beta$ -胡萝卜素和伽马蜡烷相继脱附。在第 4、第 5 两组馏分中, 甾烷主要是  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20R$  构型的系列(图 3c, d), 到了第 7、第 8 组馏分逐渐降低, 可以看出在甾烷 R 构型即将脱附完全的情况下, 看到藿烷 S 构型的少量脱附(图 3e, f)。

通过以上实验结果不难发现: 10X 型分子筛是分离制备生物标志化合物的良好填料, 进一步摸索出更合适的实验条件, 可以制备出不同构型的甾烷、伽马蜡烷、 $\beta$ -胡萝卜素等化合物, 使其满足测定单体碳同位素的需要。分子筛中残留物经抽提也可以得到较为纯净的藿烷系列(图 4)。

### 2.3 甾烷和藿烷类化合物分离制备

国产 10X 型和 13X 型分子筛都可以分离出甾烷类化合物, 但由于 10X 型分子筛的孔径略小于 13X 型分子筛的孔径, 所以, 在正戊烷淋洗不同的分子筛时, 不同构型的甾烷化合物从分子筛上脱附的顺序有差异。1 mL 的正戊烷淋洗 13X 型分子筛装填的柱子, 可以把四种不同构型的甾烷淋洗下来, 而 3 mL 的正戊烷淋洗 10X 型分子筛装填的柱子, 只淋洗下甾烷化合物的  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20S$ 、 $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20R$  和  $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20S$  三种构型。分子筛孔径相对较小的 10X 分子筛, 放大了不

同构型甾烷通过的差异, 使得不同构型的甾烷化合物分离度好于 13X 型分子筛。鉴于 10X 分子筛对不同构型的甾烷有更好的分离度, 这将十分有利于进行生物标志物单体烃同位素测定, 因此选用 10X 型分子筛进行甾烷的分离。根据吸附实验结果, 加密 3~6 mL 之间的馏分收集密度, 色谱/质谱定性后, 确立了  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20S$ 、 $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20R$  和  $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20S$  的三种构型与  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20S$  构型在分子筛上的分离分界点为 5 mL 左右。收集两份 5 mL 的馏分, 其色谱/质谱检测图谱如图 5 所示。与前面所有构型的甾烷收集在一个馏分的图比较, 馏分 1 的甾烷化合物是  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20S$ 、 $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20R$  和  $5\alpha, 14\beta, 17\beta-20S$  的三种构型; 馏分 2 的甾烷化合物是  $5\alpha, 14\alpha, 17\alpha-20R$  构型(图 5)。

同样, 国产 10X 型分子筛和 13X 型分子筛均可以分离制备出藿烷类化合物, 但由于 13X 型分子筛对于藿烷的吸附能力更强, 因此选用 13X 型分子筛进行藿烷类化合物的分离制备。根据上述对 13X 分子筛的吸附行为实验, 基本可以确定用 70 mL 左右正戊烷冲洗后, 用异辛烷抽提 13X 分子筛 10 h 可得到藿烷组分。

根据上述系列实验结果, 最终确定甾烷和藿烷类化合物的分离、富集方法如下: (1) 称取样品 100 mg 左右, 加入到 6 g 细粒硅胶填充柱上, 采用 15 mL 正己烷淋洗, 分离制备出饱和烃组分, 挥发溶剂、称重; (2) 取约 100 倍饱和烃质量的 ZMS-5 分子筛填充柱子, 以 20 mL 异辛烷淋洗, 分离制备出饱和烃的环烷烃和异构烷烃组分, 挥发溶剂、称重; (3) 取 300 倍

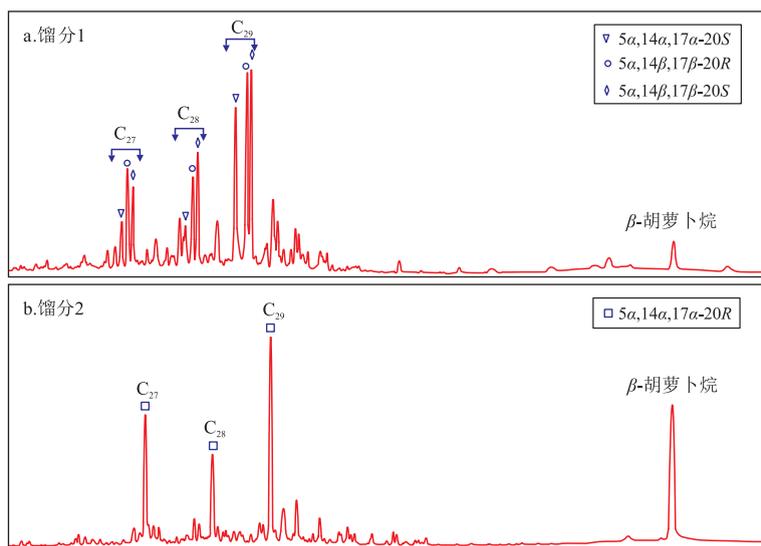


图 5 国产 10X 型分子筛制备甾烷化合物馏分的总离子流图

Fig.5 Total ion current of steranes fraction prepared by domestic 10X molecular sieve

左右环烷烃和异构烷烃质量的 13X 型分子筛 (60~80 目) 在振荡条件下装入层析柱中, 70 mL 冷正戊烷淋洗柱子后, 浓缩淋洗液, 氮气吹干柱子; (4) 取 300 倍左右环烷烃和异构烷烃质量的 10X 型分子筛 (60~80 目) 在振荡条件下装入层析柱中, 将步骤 (3) 中浓缩的淋洗液加入层析柱上, 取两份 5 mL 的正戊烷淋洗并分别收集, 得到不同构型的甾烷组分; (5) 异辛烷抽提 13X 型分子筛残留物 10 h, 得到藿烷组分; (6) 浓缩步骤 (4) 和步骤 (5) 所得溶

液, 进行碳同位素分析。

## 2.4 分子筛制备甾烷和藿烷过程中的碳同位素分析

根据 10X 型分子筛吸附实验中分离出不同馏分的甾烷化合物进行单体烃稳定碳同位素的测定结果 (表 1 和表 2), 可以看出, 由于不同构型的甾烷化合物相对集中地出现在某一区间, 使得单体在某一馏分内浓度相对较高, 不同构型间的相互影响也降低, 测定各单体的稳定碳同位素数据就比较令

表 1 国产 10X 型分子筛分离出的甾烷化合物单体烃碳同位素测定结果

Table 1 Carbon isotopic values of steranes separated by domestic 10X molecular sieve

| 样品   | 单体烃碳同位素 $\delta^{13}C/\text{‰}$                    |  |  |  |                           |  |  |  |  |  |  |  |  |        | 伽马蜡烷   | $\beta$ -胡萝卜烷 |
|------|--|--|--|--|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--------|--------|---------------|
|      | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>27</sub> S 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>27</sub> R 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>27</sub> S 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>27</sub> R 甾烷 | C <sub>29</sub> S<br>重排甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>28</sub> S 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>28</sub> R 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>28</sub> S 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>28</sub> R 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>29</sub> S 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>29</sub> R 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>29</sub> S 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>29</sub> R 甾烷 |        |        |               |
| 馏分 1 | -  | -36.19   | -32.88   | -  | -                         | -  | -33.84   | -31.31   | -  | -32.66   | -34.64   | -33.12   | -  | -      | -      |               |
| 馏分 2 | -31.41   | -34.87   | -32.53   | -  | -33.93                    | -33.59   | -33.19   | -32.64   | -33.00   | -32.08   | -33.50   | -33.70   | -  | -      | -      |               |
| 馏分 3 | -31.46   | -34.75   | -31.61   | -31.95   | -35.51                    | -34.98   | -  | -34.56   | -30.42   | -31.19   | -34.00   | -32.86   | -29.84   | -      | -31.92 |               |
| 馏分 4 | -  | -  | -  | -30.79   | -                         | -  | -  | -  | -  | -30.43   | -  | -  | -29.29   | -36.38 | -32.06 |               |
| 馏分 5 | -  | -  | -  | -30.52   | -                         | -  | -  | -  | -29.96   | -  | -  | -  | -30.31   | -      | -32.45 |               |
| 馏分 6 | -  | -  | -  | -29.11   | -                         | -  | -  | -  | -30.41   | -  | -  | -  | -30.76   | -37.24 | -32.00 |               |
| 馏分 7 | -  | -  | -  | -  | -                         | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -36.77 | -32.35 |               |
| 馏分 8 | -  | -  | -  | -  | -                         | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -36.53 | -31.99 |               |

表 2 国产 10X 型分子筛分离出的甾烷化合物单体烃碳同位素测定结果与平均值的误差

Table 2 Error of carbon isotope measurement and average values of sterane compounds separated by domestic 10X molecular sieve

| 样品   | 单体烃碳同位素测定结果与平均值的误差/ $\text{‰}$                     |  |  |  |                           |  |  |  |  |  |  |  |  |       | 伽马蜡烷  | $\beta$ -胡萝卜烷 |
|------|--|--|--|--|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|-------|-------|---------------|
|      | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>27</sub> S 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>27</sub> R 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>27</sub> S 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>27</sub> R 甾烷 | C <sub>29</sub> S<br>重排甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>28</sub> S 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>28</sub> R 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>28</sub> S 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>28</sub> R 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>29</sub> S 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>29</sub> R 甾烷 | $\alpha, \beta, \beta$ -<br>C <sub>29</sub> S 甾烷 | $\alpha, \alpha, \alpha$ -<br>C <sub>29</sub> R 甾烷 |       |       |               |
| 馏分 1 | -  | -  | 0.54   | -  | -                         | -  | -0.31  | -1.60  | -  | 0.66   | 0.54   | -0.10  | -  | -     | -     |               |
| 馏分 2 | -0.30  | 0.06   | 0.19   | -  | -1.80                     | -0.79  | 0.31   | -0.20  | -  | 0.08   | -0.60  | 0.53   | -  | -     | -     |               |
| 馏分 3 | 0.30   | -0.06  | -0.73  | 1.30   | 1.80                      | 0.79   | -  | -1.80  | 0.12   | -0.74  | 0.06   | -0.43  | -0.20  | -     | -0.21 |               |
| 馏分 4 | -  | -  | -  | 0.19   | -                         | -  | -  | -  | 0.13   | -  | -  | -  | -0.71  | -0.35 | -0.07 |               |
| 馏分 5 | -  | -  | -  | -0.08  | -                         | -  | -  | -  | -0.36  | -  | -  | -  | 0.31   | -     | 0.34  |               |
| 馏分 6 | -  | -  | -  | -0.80  | -                         | -  | -  | -  | -0.11  | -  | -  | -  | 0.60   | 0.51  | -0.13 |               |
| 馏分 7 | -  | -  | -  | -  | -                         | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | 0.04  | 0.24  |               |
| 馏分 8 | -  | -  | -  | -  | -                         | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -  | -0.20 | -0.12 |               |

表 3 国产 10X 分子筛分离出的甾烷化合物单体烃碳同位素重复性分析

Table 3 Repeatability analysis of carbon isotope of sterane compounds by domestic 10X molecular sieve

| 平行实验 | 单体烃碳同位素 $\delta^{13}C/\text{‰}$                |  |  |  |                          |  |  |  |  |  |  |  |  |          |                  |
|------|--|--|--|--|--------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|----------|------------------|
|      | $\alpha,\alpha,\alpha-$<br>C <sub>27S</sub> 甾烷 | $\alpha,\beta,\beta-$<br>C <sub>27R</sub> 甾烷 | $\alpha,\beta,\beta-$<br>C <sub>27S</sub> 甾烷 | $\alpha,\alpha,\alpha-$<br>C <sub>27R</sub> 甾烷 | C <sub>29S</sub><br>重排甾烷 | $\alpha,\alpha,\alpha-$<br>C <sub>28S</sub> 甾烷 | $\alpha,\beta,\beta-$<br>C <sub>28R</sub> 甾烷 | $\alpha,\beta,\beta-$<br>C <sub>28S</sub> 甾烷 | $\alpha,\alpha,\alpha-$<br>C <sub>29S</sub> 甾烷 | $\alpha,\alpha,\alpha-$<br>C <sub>29R</sub> 甾烷 | $\alpha,\beta,\beta-$<br>C <sub>29R</sub> 甾烷 | $\alpha,\beta,\beta-$<br>C <sub>29S</sub> 甾烷 | $\alpha,\alpha,\alpha-$<br>C <sub>29R</sub> 甾烷 | 伽马<br>蜡烷 | $\beta-$<br>胡萝卜烷 |
| 第一次  | -31.46   | -34.87                                       | -33.96                                       | 30.79  | -33.53                   | -32.98   | -33.84                                       | -33.31                                       | -30.52   | -32.34   | -34.43                                       | -33.34                                       | -29.36   | -36.45   | -32.06           |
| 第二次  | -32.28   | -32.41                                       | -34.43                                       | 30.85  | -34.51                   | -33.69   | -33.19                                       | -32.64                                       | -30.42   | -32.98   | -33.65                                       | -32.89                                       | -29.87   | -35.87   | -32.43           |

表 4 国产 10X 型和 13X 型分子筛分离出的藿烷化合物单体烃碳同位素测定结果

Table 4 Carbon isotope of hopane compounds separated by domestic 10X and 13X molecular sieves

| 分子筛 | 单体烃碳同位素 $\delta^{13}C/\text{‰}$ |                         |                         |                         |                       |                       |                       |                            |                            |                            |                            |  |
|-----|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--|
|     | C <sub>20</sub><br>三环藿烷         | C <sub>21</sub><br>三环藿烷 | C <sub>23</sub><br>三环藿烷 | C <sub>24</sub><br>三环藿烷 | C <sub>29</sub><br>藿烷 | C <sub>30</sub><br>藿烷 | C <sub>30</sub><br>藿烷 | C <sub>31</sub> 藿烷<br>S 构型 | C <sub>31</sub> 藿烷<br>R 构型 | C <sub>32</sub> 藿烷<br>S 构型 | C <sub>32</sub> 藿烷<br>R 构型 |  |
| 10X | -33.7                           | -31.4                   | -32.6                   | -30.2                   | -60.7                 | -60.3                 | -60.1                 | -60.0                      | -60.1                      | -60.4                      | -60.8                      |  |
| 13X | -33.3                           | -31.4                   | -32.8                   | -30.3                   | -60.4                 | -60.3                 | -60.3                 | -60.7                      | -60.4                      | -60.7                      | -60.8                      |  |

人满意。同一单体化合物在不同馏分中的误差大多数都满足了现行的中华人民共和国石油行业标准规定的误差要求。说明国产 10X 型分子筛可以用于甾烷化合物单体制备及其稳定碳同位素分析。

用此方法做平行实验,测得的结果见表 3,大部分构型的甾烷两次测定结果的重复性非常好,说明此方法可操作性很高。

分别用 10X 型和 13X 型分子筛富集分离同一个样品,其藿烷单体烃的稳定碳同位素测定结果见表 4。富集的藿烷等系列化合物的纯度相对较高,基线平稳,获得的藿烷单体碳同位素测定结果非常吻合,说明 10X 型分子筛与 13X 型分子筛一样,都可用柱层析的方法富集分离藿烷类化合物。

### 3 结论

国产 10X 型和 13X 型分子筛在分离制备甾烷和藿烷类化合物过程中,对不同类型化合物的吸附能力不同。13X 型分子筛对藿烷类吸附能力更强,10X 型分子筛对甾烷类吸附能力强,可以将不同构型的甾烷和藿烷分离开,且在分离过程中不存在稳定碳同位素分馏现象。两者结合,可分离制备出高纯度的甾烷和藿烷类化合物。

#### 参考文献:

[1] LAUGHREY C D, BALDASSARE F J. Geochemistry and origin of some natural gases in the Plateau province, central Appalachian Basin, Pennsylvania and Ohio[J]. AAPG Bulletin, 1998, 82(2): 317-335.

[2] 王铁冠. 广西百色盆地州景矿第三系褐煤有机地球化学与煤岩学研究: IV. 单化合物碳稳定同位素推断生物标志物起源[J]. 沉积学报, 1995, 13(4): 73-81.

WANG Tieguan. Organic geochemistry and coal petrology of the Tertiary brown coal in the Zhoujing Mine, Baise Basin, South China; IV Biomarker source inferred from stable carbon isotope

compositions of individual compounds[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1995, 13(4): 73-81.

[3] 李文奇, 刘小平, 关铭, 等. 渤海湾盆地沧东凹陷古近系孔二段页岩层系原油地球化学特征[J]. 石油实验地质, 2020, 42(2): 263-272.

LI Wenqi, LIU Xiaoping, GUAN Ming, et al. Geochemical characteristics of crude oils in the second member of Kongdian Formation shale system, Cangdong Sag, Bohai Bay Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(2): 263-272.

[4] 李二庭, 靳军, 曹剑, 等. 准噶尔盆地新光地区佳木河组天然气地球化学特征及成因[J]. 天然气地球科学, 2019, 30(9): 1362-1369.

LI Erting, JIN Jun, CAO Jian, et al. Geochemical characteristics and genesis of natural gas in Jiamuhe Formation in Xinguang area, Junggar Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2019, 30(9): 1362-1369.

[5] 刁帆, 王建伟, 陈晓娜, 等. 渤海湾盆地南堡凹陷高尚堡地区油源对比及高蜡油成因[J]. 石油实验地质, 2020, 42(1): 117-125.

DIAO Fan, WANG Jianwei, CHEN Xiaona, et al. Correlation of oils and source rocks and genesis of high wax oils in Gaoshangpu area, Nanpu Sag, Bohai Bay Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2020, 42(1): 117-125.

[6] 朱心健, 陈践发, 伍建军, 等. 塔里木盆地台盆区古生界原油碳同位素组成及油源探讨[J]. 石油勘探与开发, 2017, 44(6): 997-1004.

ZHU Xinjian, CHEN Jianfa, WU Jianjun, et al. Carbon isotopic compositions and origin of Paleozoic crude oil in the platform region of Tarim Basin, NW China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(6): 997-1004.

[7] 何龙, 王云鹏, 陈多福. 川南地区晚奥陶—早志留世沉积环境与古气候的地球化学特征[J]. 地球化学, 2019, 48(6): 555-566.

HE Long, WANG Yunpeng, CHEN Duofu. Geochemical features of sedimentary environment and paleoclimate during Late Ordovician to Early Silurian in southern Sichuan Basin[J]. Geochimica, 2019, 48(6): 555-566.

[8] 王圣柱, 王千军, 张关龙, 等. 准噶尔盆地石炭系烃源岩发育模式及地球化学特征[J]. 油气地质与采收率, 2020, 27(4):

- 13-25.  
WANG Shengzhu, WANG Qianjun, ZHANG Guanlong, et al. Development mode and geochemical characteristics of Carboniferous source rocks in Junggar Basin [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2020, 27(4): 13-25.
- [9] 李二庭, 靳军, 陈俊, 等. 生物降解稠油沥青质热解产物中生物标志化合物与单体烃碳同位素组成研究 [J]. *地球化学*, 2019, 48(3): 284-292.  
LI Erting, JIN Jun, CHEN Jun, et al. Study on biomarkers and carbon isotopic compositions of monomer hydrocarbons in asphaltene pyrolysis products from biodegraded heavy oil [J]. *Geochimica*, 2019, 48(3): 284-292.
- [10] 葛艳丽. 正构烷烃单体烃的氢同位素分析方法及应用 [J]. *石油实验地质*, 2020, 42(2): 319-324.  
QI Yanli. Method and application of hydrogen isotope analysis of *n*-alkanes [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2020, 42(2): 319-324.
- [11] 包建平, 倪春华, 朱翠山, 等. 黔北坳陷高演化烃源岩中正构烷烃单体烃碳同位素组成 [J]. *石油实验地质*, 2019, 41(6): 838-848.  
BAO Jianping, NI Chunhua, ZHU Cuishan, et al. Carbon isotope compositions of individual alkanes in highly mature source rocks from Northern Guizhou Depression [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2019, 41(6): 838-848.
- [12] 熊永强, 耿安松, 潘长春, 等. 陆相有机质中单体烃的氢同位素组成特征 [J]. *石油勘探与开发*, 2004, 31(1): 60-63.  
XIONG Yongqiang, GENG Ansong, PAN Changchun, et al. Hydrogen isotopic compositions of individual *n*-alkanes in terrestrial source rocks [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2004, 31(1): 60-63.
- [13] SPOONER N, RIELEY G, COLLISTER J W, et al. Stable carbon isotopic correlation of individual biolipids in aquatic organisms and a lake bottom sediment [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(6/7): 823-827.
- [14] 王丽, 曹新星, 李艳, 等. 松辽盆地湖相烃源岩中生物标志物的单体烃碳同位素组成特征及其意义 [J]. *地球化学*, 2015, 44(4): 337-347.  
WANG Li, CAO Xinxing, LI Yan, et al. The carbon isotopic composition of individual biomarkers in lacustrine source rocks from Songliao Basin and its biogeochemical implication [J]. *Geochimica*, 2015, 44(4): 337-347.
- [15] DENIRO M J, EPSTEIN S. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(5): 495-506.
- [16] BIDIGARE R R, KENNICUTT M C, KEENEY-KENNICUTT W L, et al. Isolation and purification of chlorophylls a and b for the determination of stable carbon and nitrogen isotope compositions [J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(2): 130-133.
- [17] HAYES J M, FREEMAN K H, POPP B N, et al. Compound-specific isotopic analyses: a novel tool for reconstruction of ancient biogeochemical processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16(4/6): 1115-1128.
- [18] 周友平, 史继扬, 向明菊, 等. 沉积有机质中藿烯的成因研究: 碳稳定同位素证据 [J]. *沉积学报*, 1998, 16(2): 14-19.  
ZHOU Youping, SHI Jiyang, XIANG Mingju, et al. Origin study of geohopenes from different depositional environments: stable carbon isotopic evidences [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1998, 16(2): 14-19.
- [19] 史继扬, 向明菊, 周友平. 生物标志物藿烯类的单体碳稳定同位素研究 [J]. *沉积学报*, 2000, 18(2): 310-313.  
SHI Jiyang, XIANG Mingju, ZHOU Youping. Study on carbon isotopic ratio of individual compound in hopanes [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(2): 310-313.
- [20] 董爱正, 张林晔, 黄第藩, 等. 饱和烃单体化合物稳定碳同位素测定方法 [J]. *石油勘探与开发*, 1996, 23(2): 98-102.  
DONG Aizheng, ZHANG Linye, HUANG Difan, et al. Saturated hydrocarbon monomer compound stable carbon isotope determination method [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 1996, 23(2): 98-102.
- [21] WHITEHEAD E. The structure of petroleum pentacyclanes [J]. *Advances in Organic Geochemistry*, 1974: 225-243.
- [22] 陈小慧, 张敏. 地质体中藿烯类单体化合物的分离与稳定碳同位素分析研究进展 [J]. *科学技术与工程*, 2015, 15(26): 94-100.  
CHEN Xiaohui, ZHANG Min. Research progress in separation and analysis of stable carbon isotope of monomer hydrocarbon compounds of hopanes in geological bodies [J]. *Science Technology and Engineering*, 2015, 15(26): 94-100.
- [23] KENIG F, POPP B N, SUMMONS R E. Preparative HPLC with ultrastable-Y zeolite for compound-specific carbon isotopic analyses [J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31(11): 1087-1094.
- [24] ARMANIOS C, ALEXANDER R, KAGI R I, et al. Fractionation of sedimentary higher-plant derived pentacyclic triterpanes using molecular sieves [J]. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(5): 531-543.
- [25] 王汇彤, 魏彩云, 张水昌, 等. 国产 Y 型分子筛对甾烷、藿烯的吸附和脱附研究 [J]. *石油实验地质*, 2010, 32(1): 71-75.  
WANG Huitong, WEI Caiyun, ZHANG Shuichang, et al. The study on adsorption and de-adsorption behavior of some biomarkers on different type-Y Chinese molecular sieves [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2010, 32(1): 71-75.
- [26] 王汇彤, 魏彩云, 张水昌, 等. MOY 分子筛对生物标志化合物的分离及其单体烃同位素测定研究 [J]. *石油实验地质*, 2010, 32(5): 513-516.  
WANG Huitong, WEI Caiyun, ZHANG Shuichang, et al. The study on biomarkers separation and its Csia by MOY molecular sieve [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2010, 32(5): 513-516.
- [27] 王燕, 葛慧慧, 张敏卿, 等. 费托合成高温油相产品中正构烷烃的分离 [J]. *化工进展*, 2014, 33(11): 2894-2898.  
WANG Yan, GE Xihui, ZHANG Minqing, et al. Separation of *n*-hydrocarbons from high temperature oil phase products of Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(11): 2894-2898.
- [28] MOHAMMAD S A, GHANEMI K, LARKI A. Simultaneous extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons through the complete dissolution of solid biological samples in sodium hydroxide/urea/thiourea aqueous solution [J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1476: 9-18.