

# 用 MID/GC/MS 检测原油和烃源岩抽提物 中金刚烷类化合物及其地质意义探索\*

赵 红 王占生 朱俊章 陈 奇 王培荣

(江汉石油学院 分析测试研究中心 湖北 江陵 434102)

[摘要] 用 MID/GC/MS 方法检测原油中微量金刚烷类化合物已有报导, 本文的进展 在于在临界成熟( $R_o$  0.48%)的烃源岩抽提物中检出痕量的单金刚烷类化合物和在我国高成熟原油中不仅检出单、双金刚烷类且检出了叁金刚烷类化合物, 从而扩大了我国原油中检出金刚烷类化合物的种类和成熟度区间, 对其地质意义也作了初步探讨, 提出原油和烃源岩抽提物中金刚烷类化合物的形成可能不仅受热力作用的控制, 酸催化作用即烃源岩岩性的影响也不容忽视, 这对探索用金刚烷类化合物确定原油成熟度方面的应用研究无疑有重要的意义。

关键词: MID/GC/MS 有机地球化学 金刚烷类化合物

早在 1933 年 Landa 和 Machacek<sup>[1]</sup>就在石油中发现了金刚烷, 以后许多学者对该类化合物的结构、性质等作了细致的研究。在定性检测方面, Hala S. (1970)<sup>[2]</sup>发表了 31 种金刚烷类化合物的色谱保留指数; Wingert W. S. (1992)<sup>[3]</sup>报导了用 MID/GC/MS 方法检测原油中微量金刚烷类化合物; 陈军红(1993)引用 Wingert W S 的方法在我国高成熟原油中首次检出了单、双金刚烷类化合物。本工作在两个方面取得了进展: 在我国高成熟原油中尚检出了叁金刚烷(Triamantane)类化合物; 在一个成熟度很低( $R_o=0.48\%$ )的烃源岩抽提物中检出了痕量的单金刚烷类化合物, 从而扩大了我国原油中检出金刚烷类化合物的种类和成熟度区间, 这对探索用金刚烷类化合物确定原油成熟度方面的应用研究无疑有重要意义。

## 1 实验

样品为某地原油和三叠纪烃源岩, 经前处理后得原油和烃源岩抽提物的饱和烃馏份, 然后作 MID/GC/MS 分析。所用色谱条件为: SE-54 柱(30m×0.25mm), 85℃恒温 1min 后以 4℃/min 的速率升至 220℃, 再以 2℃/min 的速率升至 300℃, 恒温 30min。质谱条件为: EI, 70eV, 仪器为 Finnigan-MAT TSQ-45 型三级四极质谱仪。

1994 年 7 月 20 日收

\* 第 6 届全国 F 四极质谱学术会议论文

## 2 结果和讨论

金刚烷类化合物的定性参考了 Hala S 发表的保留指数<sup>[2]</sup>,但主要是通过与 Wingert W S(1992)发表的质量色谱图、棒图和色谱保留位置进行对比后定性,原油饱和烃馏份经 MID/GC/MS 分析后,原油中所含单、双、叁金刚烷类化合物的质量色谱图对比结果见图 1a 和 1b。

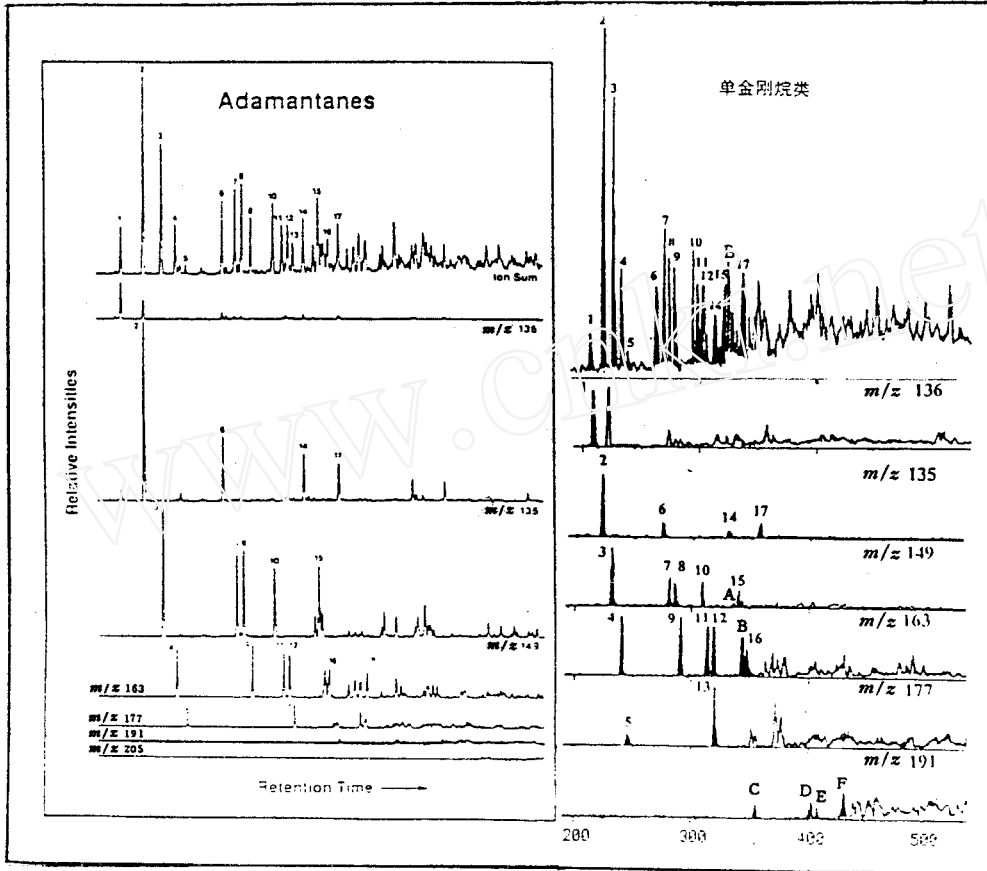


图 1a 原油中单金刚烷系列质量色谱图对比

因篇幅所限,质谱图仅挑选了三张与 Wingert W S 报导的标样质谱图作一对比,见图 2。

由图 1、2 可见,质量色谱图、质谱图均与文献报导的图对比良好,此外,各峰的色谱保留位置也与文献报导一致,故虽无标样定性,本定性结果仍可认为是可靠的。表 1 列出了各化合物的名称和定性依据。

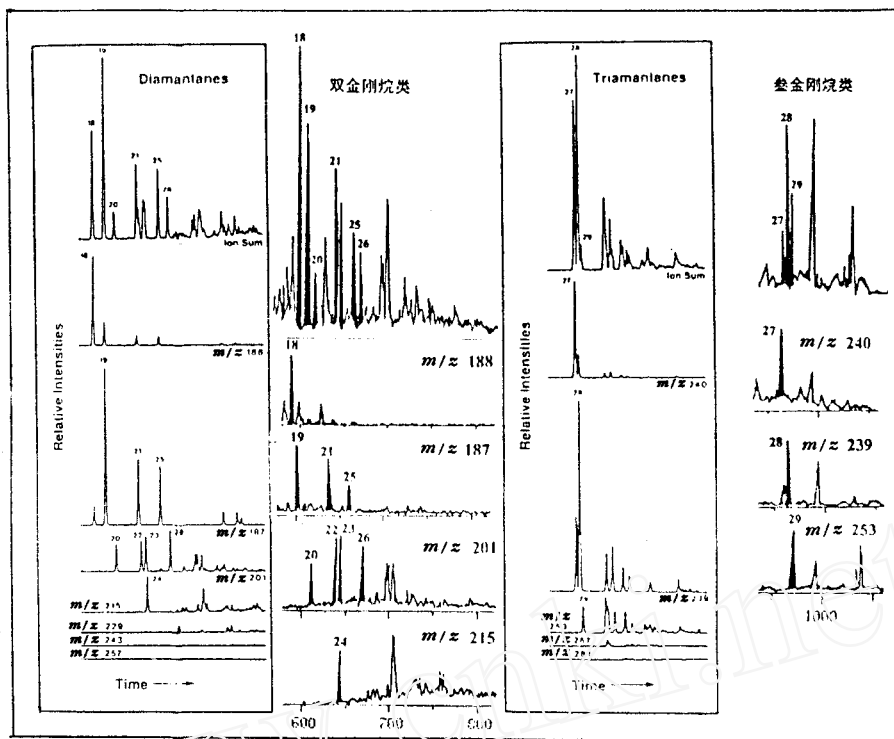


图 1b 原油中双、叁金刚烷系列质量色谱图对比

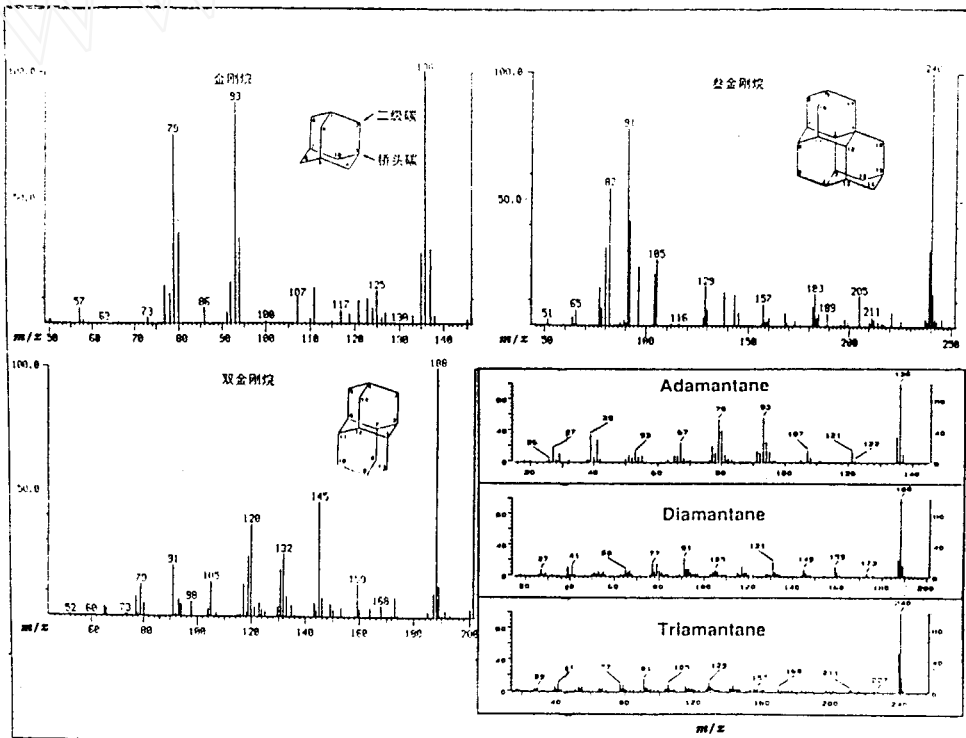


图 2 原油中单、双和叁金刚烷的棒图对比

表 1 金刚烷类化合物定性表

峰 号	化 合 物 名 称	M <sup>+</sup> (m/z)	基 峰
1	金刚烷	136	136
2	1-甲基金刚烷	150	135
3	1,3-二甲基金刚烷	164	149
4	1,3,5-三甲基金刚烷	178	163
5	1,3,5,7-四甲基金刚烷	192	177
6	2-甲基金刚烷	150	135
7	1,4-二甲基金刚烷(顺)	164	149
8	1,4-二甲基金刚烷(反)	164	149
9	1,3,6-三甲基金刚烷	178	163
10	1,2-二甲基金刚烷	164	149
11	1,3,4-三甲基金刚烷(顺)	178	163
12	1,3,4-三甲基金刚烷(反)	178	163
13	1,2,5,7-四甲基金刚烷	192	177
14	1-乙基金刚烷	164	135
15	3-甲基-1-乙基金刚烷	178	149
16	3,5-二甲基-1-乙基金刚烷	192	163
17	2-乙基金刚烷	164	135
18	双金刚烷	188	188
19	4-甲基双金刚烷	202	187
20	4,9-二甲基双金刚烷	216	201
21	1-甲基双金刚烷	202	187
22	1,4 和 2,4-二甲基双金刚烷	216	201
23	4,8-二甲基双金刚烷	216	201
24	三甲基双金刚烷	230	215
25	3-甲基双金刚烷	202	187
26	3,4-二甲基双金刚烷	216	201
27	叁金刚烷	240	240
28	9-甲基叁金刚烷	254	239
29	二甲基叁金刚烷	268	253
A	C2 金刚烷	164	149
B	C3 金刚烷	178	163
C	C5 金刚烷	206	191
D	C5 金刚烷	206	191
E	C5 金刚烷	206	191
F	C5 金刚烷	206	191

注:1-29号峰依据与文献<sup>[3]</sup>对比定性。

A-F号峰据质谱定性。

由图和表可知在该原油中不仅存在、双金刚烷类化合物,尚存在叁金刚烷类化合物。

金刚烷类化合物近年来在我国石油有机地化领域开始受到注意。对高成熟的原油来说,过去常用来衡量原油成熟度的参数或是已达到平衡值而失效,或是因用来计算参数的化合物百分含量过低甚至消失而无法检出,因此如何确定高成熟原油的成熟度成为一个急待解决的问题。金刚烷类为多环烃类在高温热力作用下聚合反应的产物,在经过炼制的成品油中丰度较高,由于金刚烷类化合物的形成与母源的输入无关,且一旦形成又非常稳定,不易受热力和生物降解破坏作用的影响<sup>[3]</sup>,可成为热力作用的指示剂。因此它被选为高成熟原油新成熟度参数的研究对象之一。

图3是从 $R_o$ 仅为0.48%的临界成熟的烃源岩抽提物中检出的痕量单金刚烷类化合物。

由 $R_o$ 值推测该烃源岩所经历的最高地层温度不超过约60—70℃<sup>[4]</sup>,这个温度比石油炼制时经历的温度低得多。诚然,在漫长的地质时代时间的因素可能对温度起一定的补偿作用,但这也反映了在它们形成过程中除热力作用外,酸的催化作用也可能是不容忽视的,金刚烷类化合物的合成是在强的路易斯酸(Lewis-acid)催化下由多环烃类聚合完成<sup>[5,6]</sup>就是一个证据。因此在临界成熟的泥岩抽提物中发现单金刚烷类化合物,从地质应用的角度来看至少有两点值得注意:首先该类化合物的形成除与热力作用有关外,尚可能与岩性有关;其次利用它来研究原油的成熟度时,其应用范围可能比原来预计的宽,不仅局限于高成熟阶段,可能在临界成熟到高成熟阶段都有潜在的应用价值。

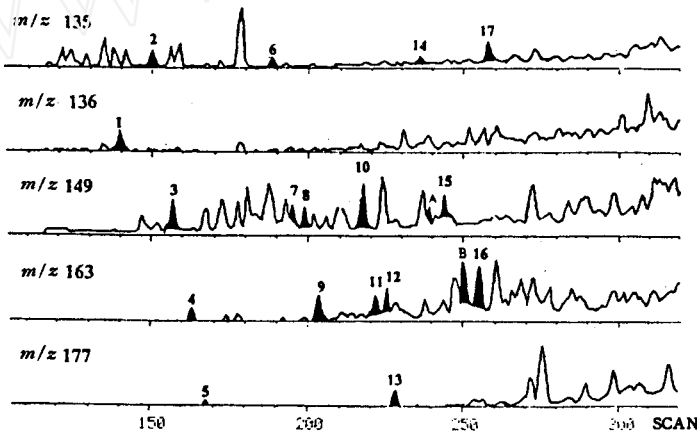


图3 烃源岩抽提物饱和烃馏份中单金刚烷类化合物质量色谱图

### 3 小结

3.1 用MID/GC/MS法在我国高成熟原油中不仅检出了单金刚烷、双金刚烷系列化合物,尚检出了叁金刚烷类化合物。本方法有简单、灵敏度高的特点。

3.2 在临界成熟的泥岩抽提物中检出单金刚烷系列,说明酸催化作用对金刚烷类化合物的形成可能有重要的影响;金刚烷类化合物在临界成熟到高成熟阶段都有作为成熟度指标的潜在价值,值得重视而作进一步研究。

## 参 考 文 献

- 1 Beyer H, Walter W 著. 唐慰兹译. 有机化学教程, 高等教育出版社, 1989
- 2 Hala S *et al.* J Chromatogr Sci, 1970, 8: 203-209
- 3 Wingert W S. Fuel, 1992, 71: 37-43
- 4 Tissot B P, Welte D H 著. 徐永元等译. 石油形成和分布, 石油工业出版社, 1989
- 5 Olah G A *et al.* J Am Chem Soc, 1985, 107: 2746-2772
- 6 Olah G A *et al.* J Am Chem Soc, 1985, 107: 7541-7545

## MID/GC/MS Analysis and Geological Significance of Diamondoid Hydrocarbons in Oil and Extract of Source Rock

Zhao Hong, Wang Zhansheng, Zhu Junzhang, Chen Qi, Wang Peirong

(The Organic Geochemistry Research Center,

Jianghan Petroleum Institute, Jiangling 434102, Hubei, China)

Received 1994-07-20

### Abstract

It has been reported that low level concentration of diamondoid hydrocarbons in crude oils are detected by MID/GC/MS. In present paper the trace compounds of the adamantane series detected in the extract of marginal mature source rock (Ro 0.48%) and not only the adamantane and diamantane but also the triamantane series detected in high mature crude oil are reported, and thus expanding the class and maturity period of the diamondoid hydrocarbons can be detected in crude oils of China. In addition, the geological significance of these compounds are approached, it has been proposed that the formation of the diamondoid hydrocarbons in crude oil and extract of source rock may not merely be controlled by the thermodynamic action, acid catalysis, that is, effect of lithological character of source rock on its formation should not be neglected too. Undoubtedly, there are great significance for research about determining the maturity of the crude oil with diamondoid hydrocarbons.

Key Words: MID/GC/MS, organic geochemistry, diamondoid.