

有机地球化学文集

2



江汉石油学院石油地质研究室

一九八三年五月

12755

sy15/23

p59



目 录



生物标志物的有机地球化学.....	(1)
应用质谱自动分类法对地质类脂体抽提物中甾烷和 三萜烷分析.....	(14)
石油中的重排甾烷.....	(29)
4—甲基胆甾烷、重排 4—甲基胆甾烷和 4，4— 二甲基胆甾烷差向异构体的立体化学与平衡比 例.....	(36)
在硅酸铝作用下甾族化合物的转化.....	(47)
深海沉积物中的双萜烯和其它类脂化合物及其地球 化学意义.....	(52)
芳烃分布格局与有机质成熟度的关系.....	(68)
多环芳烃的分析.....	(78)
干酪根分离方法.....	(95)
石油中的生物标志化合物 卟啉与菲.....	(110)

特雷布斯发现卟啉对目前的影响

生物标志物的有机地球化学

W. K. Seifert

【摘 要】 本文举例说明了形成石油中的羧酸、异戊间二烯烃、甾烷、三萜烷以及芳烃的先质-产物关系；并论证了它们在石油勘探实践中的运用价值。

引 言

特雷布斯 (A. Treibs) 在1934年发表的一篇关于页岩和石油中卟啉分布的文章，提出了极为可取的见解。四十年后，他的发现对正在展开石油勘探的地区可能具有特别重要的意义。

当年由特雷布斯证实的植物生油理论，成为一门新的学科——有机地球化学的摇篮。有机地球化学是有机自然产品化学、分析化学、有机合成化学、有机物理化学以及地质学之间的多边缘学科。

特雷布斯提出的假说目前已得到了严格的证明。在此提出以后的最初三十年间，这门学科进展甚微。过去的十二年里，受新的分析方法的影响，如受气相色谱-质谱-计算机联用技术的影响，经过各方面的大力协作，已经发展了一种新技术。这种技术是石油勘探人员在找油过程中全部技能的一个必不可少、极其重要的方面。

这里介绍的除卟啉外的生物标志物如羧酸、石蜡烃、异戊间二烯烃、甾烷、萜烷以及芳烃之间重要的先质-产物关系的意义，是在特雷布斯精神感召下发现或推测的。根据石油勘探人员的观点，要恢复事物的本来面目，必须充分认识先质-产物的关系 (Maxwell et al., 1973)，因而推断：(1) 植烷是由叶绿素的植基侧链形成的，而不是由 C_{21} 的异戊间二烯酸脱羧形成的；(2) 植烷酸与姥鲛烷无关，在法呢酸和相应的少一个碳数的 C_{14} 异戊间二烯烷烃间也没有成因联系；(3) 姥鲛烷不是姥鲛酸演化的中间产物。

根据对不同类型羧酸的实验所得到的证据，很容易作出以下关于石油中羧酸和烃类成因联系的推测 (Seifert, 1975)：由羧酸生成烃类，或由烃类形成羧酸，都不是必然的；更确切地说，两者有着共同的先质；带官能团的甾体化合物如海藻中的甾醇二氢麦角甾醇能产生烃类麦角甾烷，这是许多原油中的常见成分 (Seifert 和 Moldowan, 1979)，同时还产生多环芳香酸和 C_{12} 甾酸，它们存在于加利福尼亚原油中且已被证实 (Seifert et al., 1972) (见图2)。另一个特例是前面讨论过的，由共同的先质叶绿素形成烃类植烷和羧酸姥鲛酸

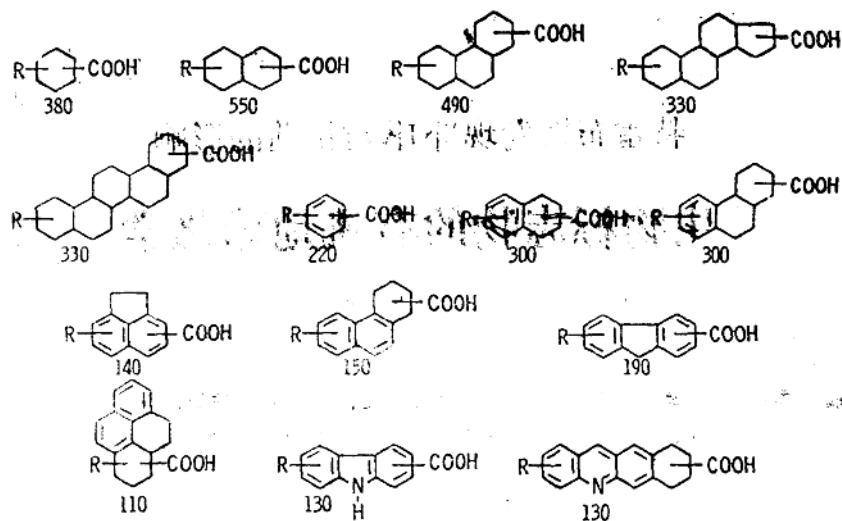


图 1. 石油中的羧酸 (ppm)

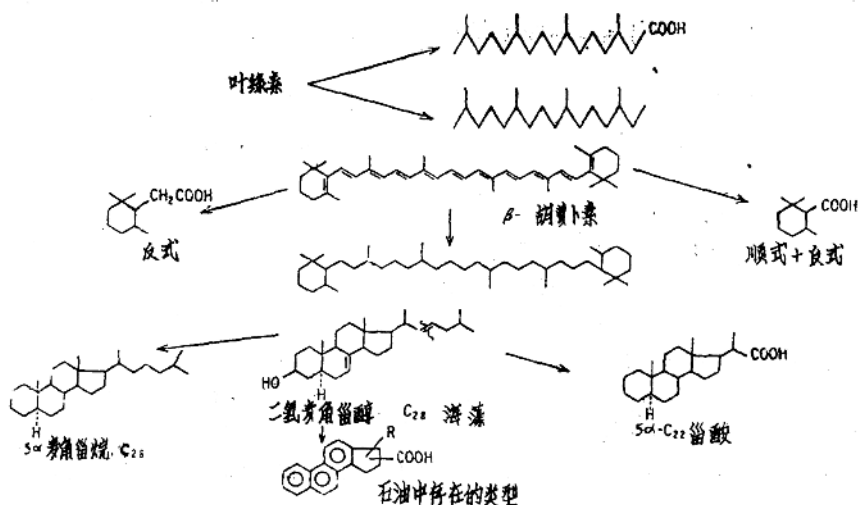


图 2. 羧酸和烃类共同先质的实例

(图 2)。此外, 推测 β -胡萝卜素的 β -紫罗酮部分可以产生顺式和反式的 2, 2, 6 - 三甲基环己烷酸 (Cason 和 Liauw, 1965), 而 β -胡萝卜素氢化可以形成 β -全氢胡萝卜素 (Sister Mulphy et al., 1967)。据信为烃类二甲基芳、朽松木烷、萘烯以及脱氢松香烯先质的松香酸 (Whitehead, 1973), 也能生成多环芳烃、环烷-芳烃以及环烷酸 (Seifert 和 Teeter, 1970, 图 1)。

斯特拉斯堡大学 (Corbet et al., 1980) 最近的工作为证实这些观点的正确性作了最好的论证。他们指出, 带官能团的三萜类如羽扇烷酮, 一方面可以产生四环萜烷, 同

时也可由A环断开形成四环萜酸。极为重要的是, 装备有紫外光的室内模拟实验证实了这种演化途径。研究发现, 逐渐芳构化作用使得开启的A环变成了带官能团三萜烯的A环, 形成多核的环烷—芳香烃 (Spyckerelle et al., 1977)。斯特拉斯堡组 (P. Albrecht, 私人通信) 也提供了模拟实验的证据。

表1概括了推测的先质—产物关系, 毋庸解释。到目前为止, 只在沉积物中发现了氨基酸, 石油中尚未发现。它们的重要性就在于通过测定其从L到D的消旋度进而确定沉积

表1 羧酸的先质—产物关系

产 物	先 质
脂肪酸	生物残质
异戊间二烯酸	叶绿素
甾酸	甾体化合物, 胆汁酸
多环环烷酸	甾体化合物
芳香酸	三萜类
二元羧酸	微生物氧化
氨基酸	蛋白质

物的时代。氨基酸从L到D的消旋作用约需二百万年才能完成。

异戊间二烯化合物

图3示出了对过去二十年间报导的石油及页岩中重要的异戊间二烯烃总的看法。值得注意的是, C_{30} 以下的化合物缺乏尾—尾键, 而这种键在 C_{30} 和 C_{40} 化合物中存在。在可能的先质(图4)中, 马克斯韦尔(Maxwell)及其同事已用实验证实了植醇是 C_{20} 以下规则异戊间二烯类的主要先质。聚戊烯醇($n=4-20$, 图4)具有规则的键, 据信可以产生高分子量的异戊间二烯烃(Albaiges et al., 1978)。人们已经排除了维生素和醌作为异戊间二烯类主要先质的可能性(Maxwell et al., 1973)。对于角鲨烷(Gardner和Whitehead, 1972)、番茄红素烷(Kimble et al., 1974)以及 β -全氢胡萝卜素烷(Sister Murphy et al., 1967), 各自相应的不饱和化合物角鲨烯、番茄红素及 β -胡萝卜素为其推测的先质。除了刚刚提及的三个异戊间二烯化合物外, 至此报导的其它异戊间二烯烃都具有一个头—尾键。最近, 我们发现了一类新的高分子量异戊间二烯烷烃($C_{32}-C_{40}$), 它们具有头—头相联的键(例如图3底部)(Moldowan和Seifert 1979a)。干洛根降解可以产生一类头—头相联的 C_{40} 化合物(Michaelis和Albrecht, 1979)。在一些细菌的细胞壁膜中也发现了生物合成的类似化合物, 因此甲烷化作用促使细菌的细胞壁类脂物对石油的生成作出重大贡献。在各种特殊情况下, 这些头—头相联的异戊间二烯类被用来区分那些难以捉摸的、不同来源的原油(Moldowan和Seifert, 1979b)。此外, 一种特别有用的尾—尾相联的烃, 即葡萄甾烷(图3), 在原油中含量高达1%(Moldowan和Seifert, 1980), 可能与葡萄甾烯有关, 而葡萄甾烯是咸水藻*Botryococcus braunii*中的重要成分(Cox et al., 1973; Maxwell et al., 1968)。

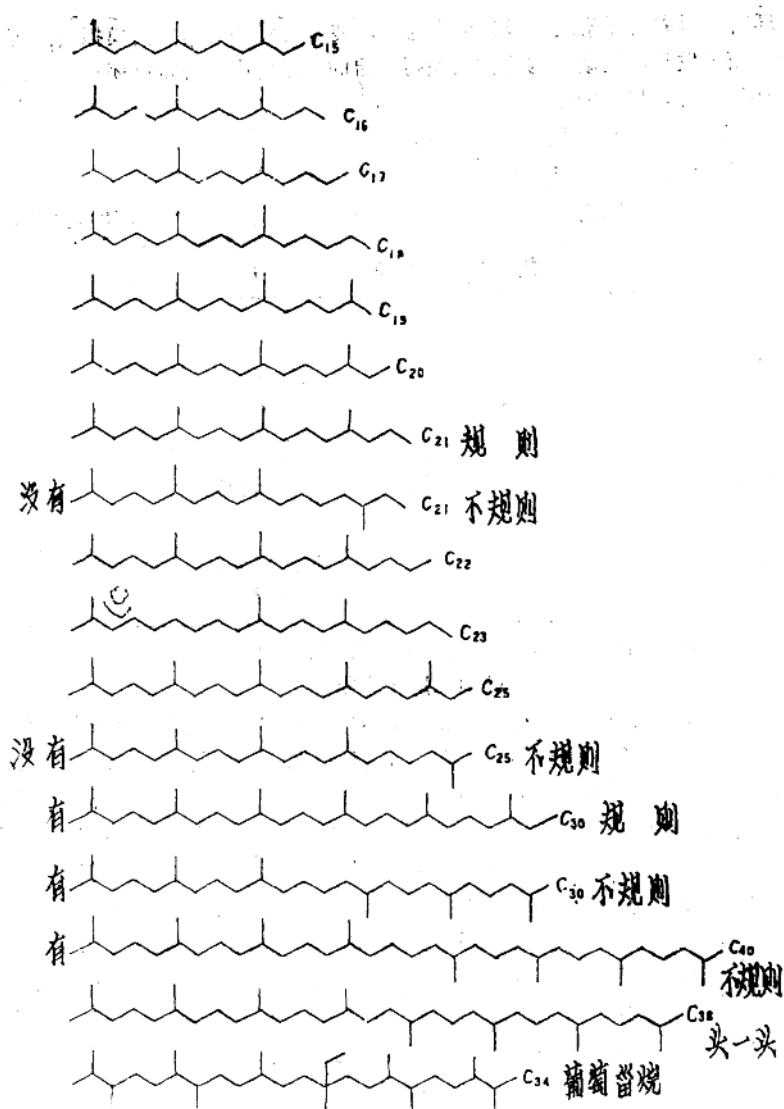


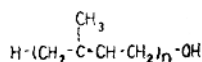
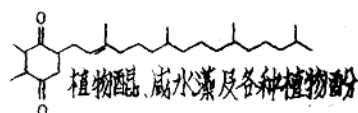
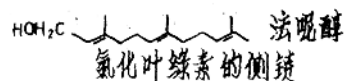
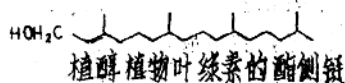
图3. 地质体中的异戊间二烯化合物

姥蛟烷/植烷比值常用于油源对比。而比值 $\Sigma iC_{15} - iC_{20} / \Sigma nC_{14} - nC_{20}$ 可以反映成熟度和运移，随着运移距离加大和成熟度增加该比值减小，随着中等程度的生物降解该比值增加 (Seifert和Moldowan, 1978, 1979)。

甾 烷

谢福特和莫多万 (Seifert和Moldowan, 1979) 最近报导了关于石油甾烷分布的一

规则经

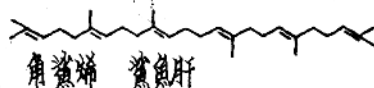


n-9 $C_{45}H_{73}OH$ 茄萾醇 植物

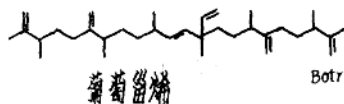
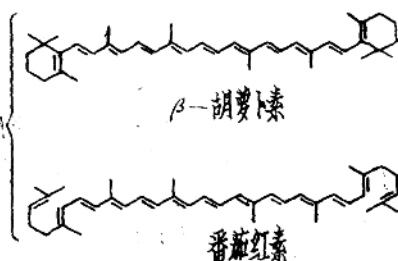
$n = 4$ C_{20} — 牻牛儿苗基牻牛儿苗醇

以及

不规则烃



植物色素



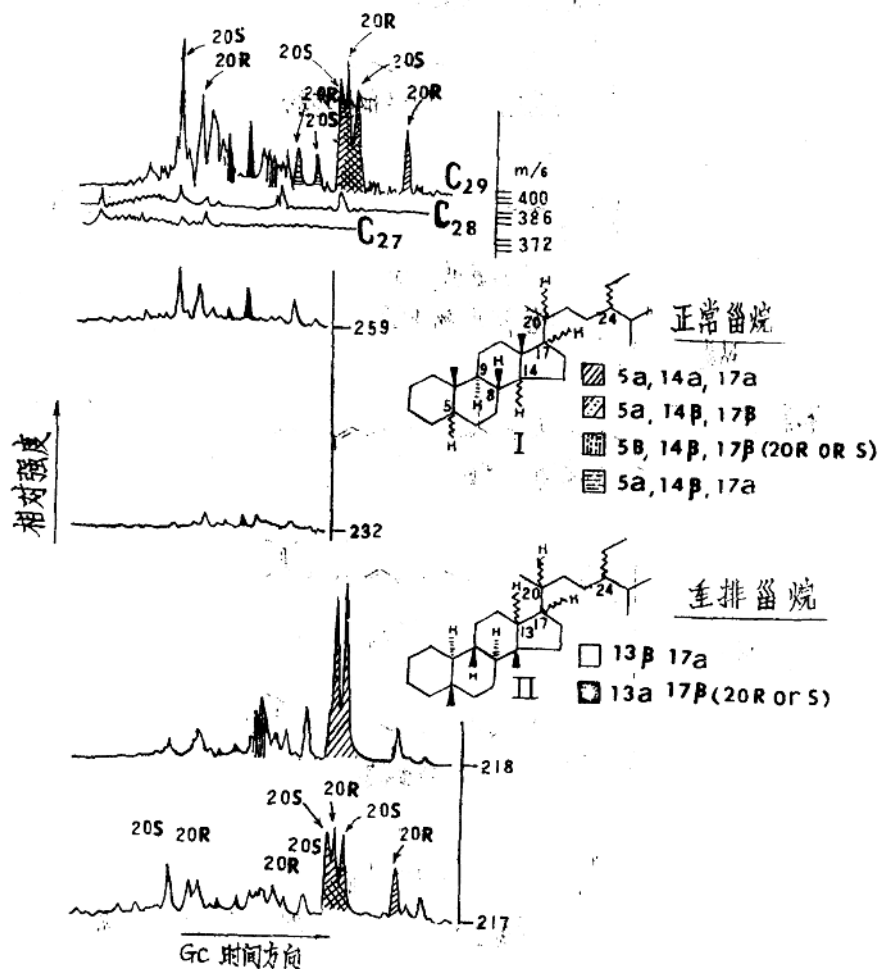
Botryococcus Braunii

图 4. 地质体中异戊间二烯烃的可能母质

个总结。图5用结构式画出了 C_{22} 甾烷同系物的两种基本结构类型,即具有甾型骨架的正常甾烷(I类)、重排甾烷(II类)以及它们的立体化学变种。 α 和 β 的确定取决于H原子的构型。正常甾烷是由甾体化合物接头部位脱掉官能团及在手征性中心5、14、17、20和24碳位差向异构化形成的。重排甾烷是甾醇或甾烯骨架重排作用的产物,由于13和17碳位构型的变化形成两个同系列,且都具有20碳位的差向异构体。实验室内已经模拟

出地质体中的这种演化途径(图6)(Rubinstein et al., 1975)。

要快速观察复杂的甾烷或萜烷混合物, 目前最好的方法是GCMS-MAP处理(Seifert和Moldowan, 1978)。本文图5中(Seifert, Moldowan, Gallegos和Petrov, 未发表), 对一个取自苏联伏尔加-乌拉尔(Siva)地区北部的珍贵样品进行



a. 60m 镍毛细柱, APIEZONL 载气 H_2

b. 1978年9月, 在莫斯科召开的美苏石油专家联席会议上由WK Seifert+发表。

图5. 鄂武系原油的甾烷特征质量碎片图a, b

了这种处理。该样品是一个推测有七亿年年齡的油样。莫斯科的彼得洛夫教授友好地为我们提供了他和同事从这个油样中通过热渗滤分离出的甾烷及三萜烷浓缩物。实验任务是由雪佛龙实验室格里格斯(J. Gallegos)博士完成的,他在一个Apiezon L柱上用氮作载气获得了GCMS质量碎片,在GCMS-MAP图上分辨能力极好(图5)。图5中母离子 m/e 372、386的响应值甚微,证实了以前关于 C_{27} 、 C_{28} 的正常甾烷缺失的报导(Petrov et al., 1976),并且可以把这个发现推广到重排甾烷。这样,由于只存在 C_{29} 甾烷,对各个立体异构体的识别就非常容易了。在其它原油中则与此大不相同,不同碳数的立体异构体之间相互穿插,妨碍了对它们的鉴定。正因为如此,图5中资料首次报导的石油中的 5β , 14β , 17β -(20R+20S)的 C_{29} 甾烷,在其它样品中却被 5α , 14β , 17β -(20R+20S)的 C_{29} 甾烷共洗物掩盖。这四个甾烷(图5)也可以在 m/e 218(特别是对于具有C/D环顺式稠和的 14β 构型)和 m/e 400的质量色谱图上清楚地分离开来。基于实

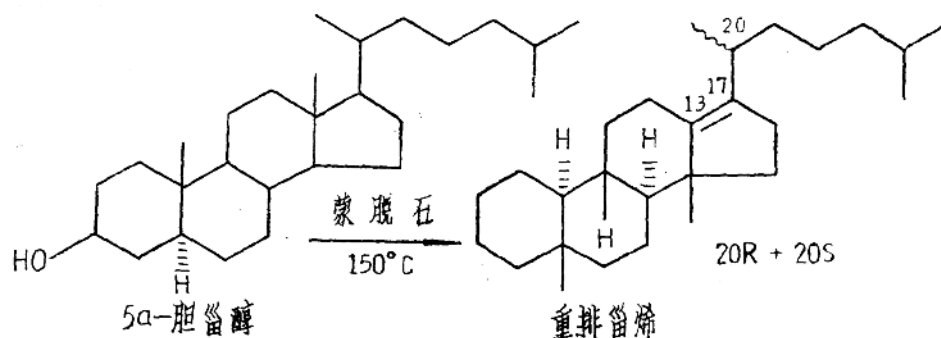


图6. 胆甾醇向重排甾烷的演化

验室内胆甾烷异构化的成分,有人(Seifert和Moldowan, 1979)早就预言它们在石油中无处不在,且含量均低。最后,该油样中 5α , 14α , 17α 的20R/20S比值、 5α , 14α , $17\alpha/5\alpha$, 14β , 17β 比值与实验室内胆甾烷异构化时观察到的比值类似,这就为苏联学者关于该油样经历了漫长的地质年代(即大量的热应力)的看法提供了可信的依据。更为特别的是,在本人和同事们研究过的所有油样中,这个油样的 5α , 14α , 17α -20S的含量最高[而在一类年轻的加利福尼亚原油中只存在少量的 5α , 14α , 17α -20S(Seifert和Moldowan, 1979)]。这种 5α , 14α , 17α -20S差向异构体作为一种独立来源的(因为所有生物甾烷开始都具有100%的20R构型)成熟度参数(Seifert和Moldowan最初在格尔顿研究协会报导过,并发表在1978年8月的《有机地球化学》杂志上),当其与地质甾烷 5α , 14β , 17β -(20R+20S)(也是由 5α , 14α , 17α 生成的)的定量评价结合起来使用时,其作用将大大增加。彼得洛夫等(1976)早就报导过C/D顺式稠和的甾烷对成熟的依赖关系。就寒武系原油(图5)而论,其 5α , 14β , 17β 甾烷的含量与胆甾烷异构化实验中观察到的含量相似(Seifert和Moldowan, 1979),据信也达到了热力学平衡(Petrov, 私人通信)。

在此需要提及的是马克斯韦尔博士首先给我们指出的关于 5α , 14β , 17β 甾烷的20R

和20S结构排布的矫正（私人通信）：以前报导的5 α , 14 β , 17 β 的20R与20S的次序（Seifert和Moldowan, 1979）必须颠倒过来。布里斯托尔大学和雪佛龙公司莫多万等人1980年即将发表的论文将提供具体的证据。依次类推，我们现在猜想，本文图5中示出的两个5 β , 14 β , 17 β 甾烷的20R和20S的洗提顺序与它们的5 α , 14 β , 17 β 相似物的洗提顺序是完全一致的。

由重排甾烷共有的m/e259特征碎片，很容易鉴定出两对重排甾烷，一对是13 α , 17 β -(20R+20S)，一对是13 β , 17 α -(20R+20S)(Seifert和Moldowan, 1978)。而对于13 α , 17 β , m/e232特征碎片离子峰较强（Ensminger et al., 1978）(图5)。从而，在石油中可以依其结构对于其中某一碳数鉴定出六对20R+20S的甾烷（四对为正常甾烷加粪甾烷，两对为重排甾烷）。

自然产品有机地球化学家利用定量的GCMS技术能力，依靠与标样共注（Seifert和Moldowan, 1978），经过对化学结构的解释，可以帮助石油勘探人员解决一系列问题，如表2所示：5 α -C₂₈/5 α -C₂₉比值，可以看成是生物甾醇输入的不变的分子化石证据，因而是极好的油源参数。这两个化合物之间碳原子数的差异似乎对它们的运移速度影响极

表2 甾烷结构在石油勘探中的应用

	灵 敏 度		
	油 源	成 熟 度	运 移
5 α C ₂₈ 5 α C ₂₉	+++	0	0
5 β +14 β , 17 β 5 α	+	+++	+++
重排甾烷	+++	++	+++
5 α , 20R正常甾烷	+++	+++	+++
5 β +14 β , 17 β 17 α (H)-甾烷	+++	+++	+++
20R	0	+++	++
20S正常甾烷			

小。该比值对成熟度也是不敏感的。这就给它赋与了极好的化学含义，因为两个化合物完全相同的立体结构导致非常相似的物理-化学性质，从而控制了：(1)运移期间的吸附-脱附平衡，(2)热应力（成熟度）升高后碳-碳键的断裂。在1978年的一篇文章中，我们断言5 α , 14 β , 17 β /5 α , 14 α , 17 α 比值对运移和成熟度极为敏感，但很少受母质的影响。这一点，通过分析其它各盆地的许多样品，现在已得到了证实。我们认识到了5 β , 14 α , 17 α 和5 α , 14 β , 17 β 共洗的事实，计算参数时算入了5 β 甾烷（Seifert和Moldowan, 1979），表2中的参数5 β +14 β , 17 β /17 α (H)-甾烷也是如此。如果能证明待比较的样品具有相同来源的话，主要应用表2中的参数重排甾烷/5 α , 20R正常甾烷来进行对比。在所有的参数中，正常甾烷5 α , 14 α , 17 α 的20R/20S比值是最佳的成熟度定量参数，有机母质的输入可能为其唯一的来源，但无机基质可以影响20R向20S转化的速率，即在碳

酸盐岩中的转化率可能不同于页岩中的转化率。

值得注意的是，在中等程度的生物降解油中，即在正石蜡烃全部被降解、异戊间二烯烃变化严重的地方，正常甾烷可以作为油源输入的指纹。但是，在某些严重的生物降解油中，即在异戊间二烯烃记录全部被破坏的地方，也发现正常甾烷被大量地降解；在这种情况下，重排甾烷幸存下来，也可用于对比研究（Seifert和Moldowan, 1979）。

甾 烷

图7示出了已发现的全部甾烷。甾烷是石油中的主要甾烷。最近的一篇文章（Seifert和Moldowan, 1980；及列出的参考文献）概述了目前对于矿物油演化过程影响甾烷结构的认识。图8下部绘出的那种“霍烷图”，已经成为有效的油源指纹，特别是将它的沥青、下洛福热解资料联合使用时更是如此（Seifert, 1978）。图8中选择的实例是罕

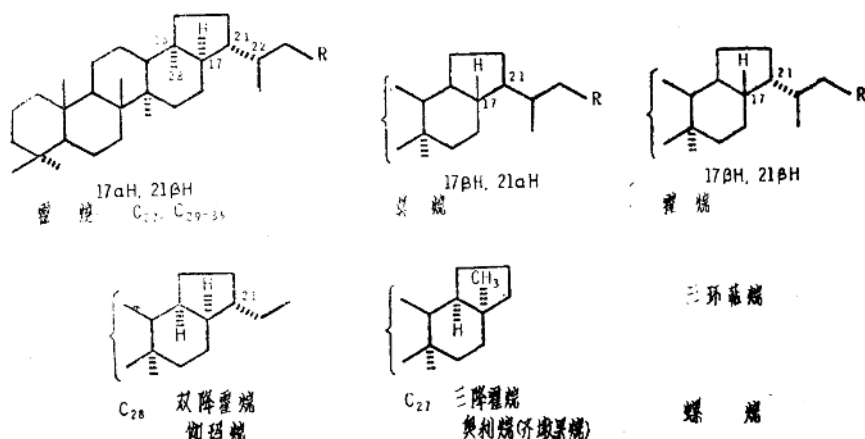
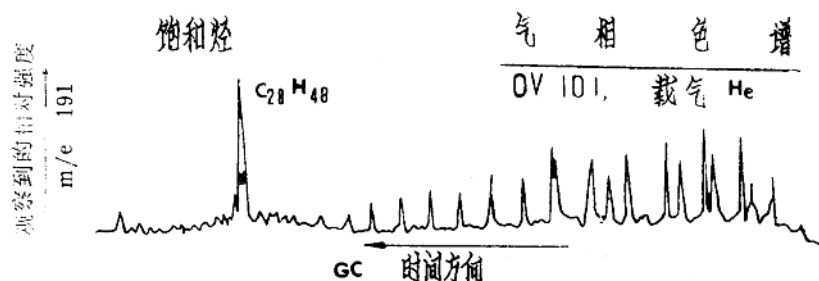


图7. 古老矿物油中的三甾烷

见的双降甾烷（C₂₈H₄₈），第一个提出的异构体的结构最近才得到证实（Seifert et al., 1978），它在加利福尼亚页岩的饱和烃中甚为丰富（参见图8的上部）。目前根据自然产品化学的观点提出了它的演化途径，认为一种属于30-降甾烷型的羊齿类三甾化合物即Adipeda tol为比较可能的先质（图9）。这种半缩醛水解，将在18号碳位产生一个



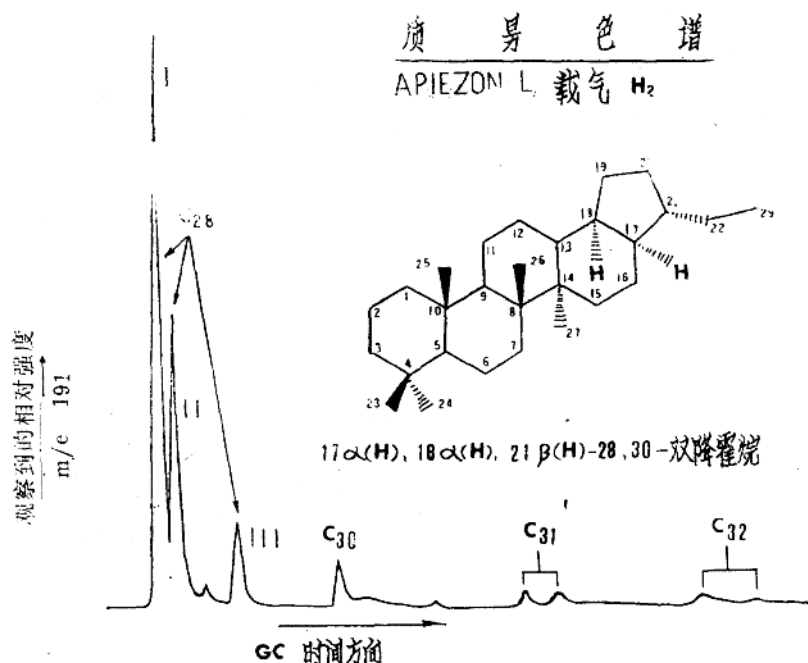


图 8. 加利福尼亚州蒙特雷巴海岸的蒙特雷页岩
中 C_{28} 三萜烷的丰度

$-CH_2OH$ 基，其氧化形成相应的羧酸，然后脱羧形成烃类。作者作出这样的推测来激励讨论和实验研究，以期查明真实的先质-产物关系，这也是了解这些三萜烷在地质体中独特的分布所必需的 (Grantham et al., 1980; Giger 和 Schaffner, 1979)。

除了作为油源指纹以外，在石油勘探中应用的其它萜烷参数还有：(1) $17\alpha(H)$ -甾烷一般比三环萜烷运移要慢；(2) C_{27} -三降甾烷/ C_{27} -三降甾烷 II 的比值随着成熟度增加和运移距离加长而减小；(3) 未知的萜烷 6 + 7/ C_{27} -三降甾烷 II 的比值随运移距离加长而增大——关于(1)–(3)的应用参见谢福特等人1980年发表的文章；(4) 在某些生物降解严重的原油中，A或者B环上少一个甲基的脱甲基甾烷替代了正常甾烷 (Seifert 和 Moldowan, 1979)；(5) 沥青和热解产物中 22S/22R 差向异构体比值低、莫烷/甾烷比值高及存在 $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -甾烷则表明生油岩中缺乏生成过石油的热应力 (即未成熟) (Seifert 和 Moldowan, 1980)。

芳 烃

图10示出了由三萜烯形成石油中多环芳烃的先质-产物关系，这种关系经过推测并得到了大量的证实。回顾这个领域中早期的研究是很有价值的 (Whitehead, 1973)。在

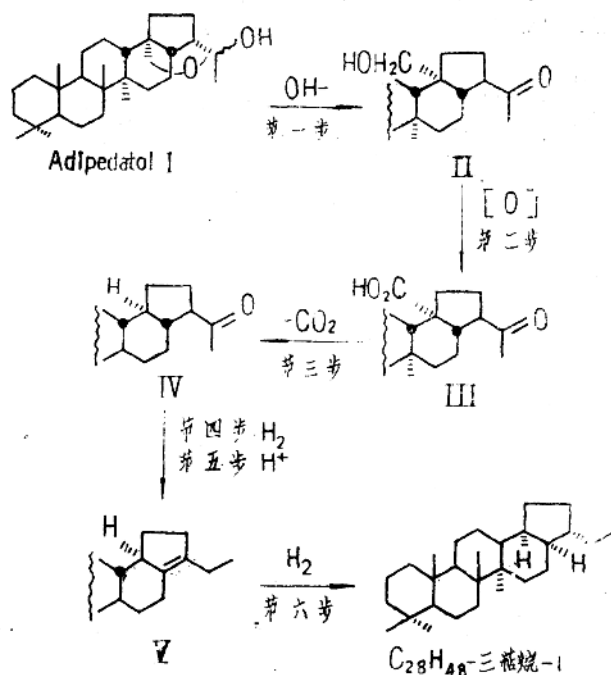


图9. C_{28} -三萜烷可能的演化机理

石油芳烃研究方面的新进展主要是斯特拉斯堡大学的研究成果。

目前在石油勘探中最重要的应用是把单芳化甾烷作为油源的指纹 (Seifert和Moldovan, 1978)。这样的话, 应用生油岩抽提物中和原油中单芳化组分的 $m/e 239$ 质量色谱

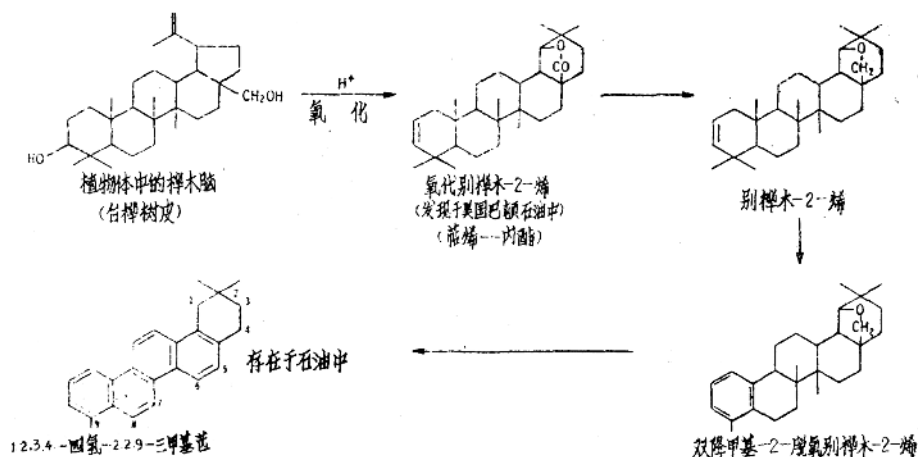


图10. 三萜类形成多环芳烃的机理 (已由实验证实)

图就可以得出下述结论：阿拉斯加州普鲁得霍湾的原油（图11中的黑点）是由三个不同层位（即图11中的Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ层段）共同生成的（Seifert et al., 1980）。

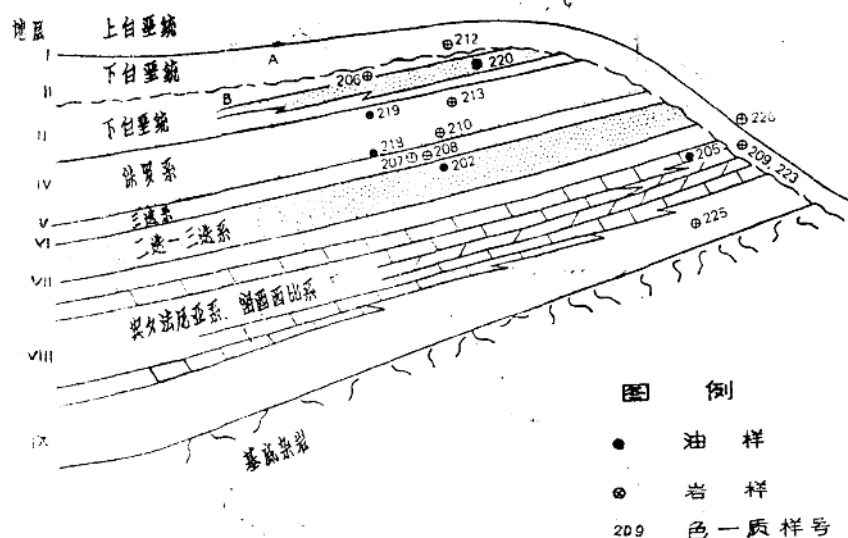


图11. 表示总的构造-地层关系的剖面图（并标出了采样位置）

表3 c^{13}/c^{12} 同位素数据(‰)

页		岩 ^a			原				油 ^a	
编号	地 层	干洛根	沥青	干洛根-沥青	原油	地 层	编号	沥青-原油		
212	下白垩统A 浅部	+1.8	+0.4	+1.4	-0.3	二迭-三迭系	202	209—全部油	+1.2	
209	下白垩统A 深部	+1.9	+0.4	+1.5	+0.2	下白垩统B	220			
213	侏 罗 系	-1.3	-1.8	+0.5	-2.0	侏 罗 系	219	213—219	+0.2	
207	三 迭 系	-0.5	-0.8	+0.3	-1.4	下侏罗统	218	207—218	+0.6	
226	上 白 垩 统	+0.5	-1.1	+1.6	-0.8	全部原油平均		226—全部油	-0.3	
225	密西西比系	+7.6	+7.7	-0.1	-0.8	全部原油平均		225—全部油	+8.5	

原生的干洛根与沥青差值为+0.5~+1.5

相关良好的沥青与原油差值为0~1.5

a. 参照图11.

碳 同 位 素

将生物标志物与碳同位素资料(表3)结合起来进行可能生油岩-原油对比,可以得出远比单独使用碳同位素资料更具体的结论(表4);就碳同位素数据来说,原生沥青与其干洛根相差约+0.5~+1.5‰。图11中标出的全部样品,除225、207号样外,都是这种情况(见表3第5栏)。对于相关良好的原油和生油岩,要求沥青与原油的碳同位素差值至少为0,最好大于0,但小于1.5‰,这里列出的大多数样品(除225号样外)的确如此,但也不全如此(参见表3最后一栏的226号样)。把生物标志物资料应用于经同位素资料

表4 相关概述

页 岩 ^a	原 油 ^a	沥青 c^{13}/c^{12}	生 物 标 志 物
侏 罗 系	侏 罗 系	极 好	极 好
三 迭 系	下侏罗统	可 能	多 源
下白垩统A深部	全 部	不 好	多 源
下白垩统A浅部	全 部	不 好	不 成 熟
上 白 垩 统	全 部	不 好	不 可 能
密西西比系	全 部	不 可 能	不 可 能

a参见图11, 表3

筛选过的样品, 可以把生油岩—原油完全——相关的情况同多源(同一原油具有几个生油岩)、未成熟(生油岩尚未经过足于形成石油的热应力)及完全不相关的情况区别开来(表4; Seifert et al., 1980)。

把五十年前由特雷布斯教授创立的生物标志化合物理论应用于今天的石油勘探, 需要以下先决条件:

- 1、弄清先质—产物关系;
- 2、具备分析复杂混合物的化学结构和定量的能力;
- 3、弄清地质发展史;
- 4、了解地质样品质量的制约因素。

黎茂稳译

林壬子校

应用质谱自动分类法对地质类 脂体抽提物中甾烷和三萜烷的分析

A. M. R. Wardroper, P. W. Brooks, M. J. Humberston,
J. R. Maxwell

(英国普里斯托尔大学有机地球化学研究室)

[摘要] 本文叙述了根据三萜烷和甾烷质谱特征进行构型自动分类的计算机法。两种标准混合物和绿河页岩、梅塞尔油页岩中分离出的烃组分由GC—MS法所得的谱图,已经采用这种方法进行了分析。对这两种页岩中以前鉴定出的几乎全部的甾烷和三萜烷都进行了分类,此外还增加了一些新的组分。结果表明,用试验室计算机系统对这些烷烃进行分类是可以办到的。这个方法不仅能应用于成岩作用和成熟度的研究,而且还能应用于需要对大量样品作快速筛选的油—油和油—生油岩对比。

引言

甾烷和三萜烷的广泛发现及其在成岩作用和成熟度研究 (Mulheirn 和 Ryback, 1975; Ensminger 等, 1977; Allan等, 1977)、油源对比研究 (Pym等, 1975; Seifert, 1977; Leythacuser等, 1977) 中的价值或潜在价值, 需要一个有效的快速筛选方法对它们进行分析。

有些报告论及了用大型计算机处理质谱数据。目前广泛采用的卡片检索系统是以每14个原子质量单位中最强的两个离子的 m/e 值为基础的 (Hertz等, 1971; Heller, 1972; Hiller等, 1974)。Kwok等人 (1973) 和 Clerc等人 (1973) 依靠谱图处理来求得特性参数, 然后再与参考谱图作比较, 从而也建立了几个检索系统。但是, 这些系统所需要的基本数据太多, 不适合用在缺乏大量数据储存的小型试验计算机上。

根据经验定则从质谱法中推导而来的识别谱图的简便方法已经有过报导 (Graz 和 Gronneberg, 1975; Gray等, 1975; Glerc等, 1976)。这些方法都有一个优点, 即不需大量参照基本数据而能在小型试验计算机上完成。这些算法的定则是由用户结合质谱碎化的知识推导而得的。在Gray和Gronnerberg的方法中, 化学工作者可以通过一个相互作用的程序——这个程序能使他明确所研究的化合物种类的谱图特征——为一些化合物提供分类规则。然后, 第二个程序将这些规则应用于未知混合物组分的谱图并提供结构资料。这些方案一般是根据分子离子 (M^+) 的 m/e 值、关键碎片离子存在与否以及它们彼此之间的比例。此法已应用于取自污水泥状沉淀物和农药的羧基酸、脂肪酸和沉积的甾

醇—锡醇混合物的GC—MS分析 (Gray和Gronnerberg, 1975; Gray等, 1975)。

本文将Gray和Gronnerberg (1975) 的程序应用于得自绿河页岩、梅塞尔油页岩的烷烃和标准混合物的GC—MS数据, 叙述了三萜烷和甾烷的分类方案及其应用。此法不同于Smith等 (1972) 报导的离子序列分类法。

实 验

可靠标准

大部分标准以前已经有人描述过(Kimble等, 1974a)。还使用了下列的甾烷: 5α -和 5β -雄甾烷 (11, $R=H$, 市场上可买到); 5α -和 5β -孕甾烷 (11, $R=C_2H_5$, 市场上可买到); 5α -和 5β -双降胆甾烷 (11, R 为异丙基) 及 5β -胆甾烷 [11, $R=CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$] (由W. K. seifert提供)。添加的三萜烷为: $17\alpha H$ -和 $17\beta H$ -

