

松粉热解油的地球化学特征与意义

吉利明 妥进才

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 松粉热模拟生成油的色谱、色-质谱分析表明, 热解油以芳烃和饱和烃为主, 芳烃又以单环和双环芳烃为主。热解油中正构烷烃含量最高, 碳数分布为 C_4-C_{28} , 多以 C_{12} 为主峰。轻烃色谱参数显示 450°C 为生油高峰的上限, 低温热解油重烃含量大于轻烃含量, 而高温阶段则相反。此外, 热解油中出现较丰富的原油中常见的烷基苯、烷基环己烷、烷基环戊烷和烷基苯酚系列化合物, 揭示出孢粉或高等植物是陆相原油的一类重要物源。

关键词 松粉 热模拟 轻烃 热演化

第一作者简介 吉利明 男 32 岁 助理研究员 孢粉学

引 言

植物体的繁殖器官——孢子花粉尽管个体微细, 但数量巨大分布广泛且具有特殊的化学结构, 在地质沉积体中得以大量保存而成为化石。孢粉化石的研究在陆相地层划分与对比、古地理古气候恢复等方面发挥着不可替代的作用; 随着陆相油气田的不断发现和陆相生油理论的发展, 孢子花粉作为一种重要的生油母质也逐渐被认识和重视, 并产生了以探讨孢粉的物质构成、地质演变和生烃机理为研究目的的专门学科孢粉地球化学。在以陆相油气田占主导地位的我国, 孢粉地球化学研究工作的开展则更为迫切。

孢子花粉的生物学特点决定了其两面性。第一, 大量的孢子花粉来源于陆生高等植物, 是陆生高等植物体物质组成的一部分; 第二, 它是单细胞繁殖器官, 在形态结构、系统发生及组成成分上与海相单细胞藻类没有任何根质差异。这种二重性提示人们, 孢子花粉与海相单细胞藻类的生烃能力可以对比, 而生成烃的特性应与陆相高等植物有一定的联系。国外学者^[1-4]研究指出, 孢粉外壁主要由孢粉素组成, 它是一种非常稳定的化合物, 是干酪根的重要组成部分, 分子式为 $C_{90}H_{110-158}O_{10-44}$, 在菌藻类细胞外壁中孢粉素也普遍存在, 是一种良好生油物质。近年来国内许多学者也进行了孢粉地球化学和孢粉热模拟试验研究^[5-8], 取得了许多新的认识, 但模拟实验都是在玻璃试管中进行的微量试验, 在模拟压力等方面与地质过程存在较大差距, 因而产物的分离、定量和定性较难全面反映自然变化的结果。这次试验采用温压釜大样模拟, 对产生的气、油、水、抽提物、干酪根等进行定量和定性研究。此外, 选取的样品为现代松花粉, 这是考虑到双气囊类是晚古生代, 特别是中生代以来各大陆均广泛发育的一类个体较大的花粉, 而且这类花粉的母体植物松柏类所产生的树脂体的石油地球化学意义人们已经有了较多的认识。本文仅对热解油的地球化学特征和意义做一些讨论。

1 实验条件

热模拟实验采用封闭式温压釜。热模样品为现代马尾松粉 (*Pinus massoniana* Labm.) 与纯高岭石的均匀混合物 (松粉与高岭石的比例为 2:5)。每个温度点取 60 g 至 280 g 不等量的样品 (以调节釜内的压力) 装入温压釜后密封, 真空泵抽空。分别在 250℃ 至 600℃ 之间每隔 50℃ 为一个温度点, 共取八个温度点。加热炉升温至所需温度, 控温仪稳定后开始加热, 恒温时间为 48 小时, 热解过程釜内压力为 150 个左右大气压。加热结束, 待温压釜自然冷却后, 打开釜上的阀门让气体逐渐排出, 热解油随气体一起流出, 在气体收集计量系统与温压釜之间安装着油水冷却装置, 用液氮酒精调节制冷, 当气体通过时热解油和水便被冷凝于 U 形管的下部, 排气结束后迅速分离水和油, 密封后称量, 冰箱保存。研究中热解油分别进行了全烃气相色谱、高效液相色谱和色-质谱分析。

2 热解油的地球化学性质

尽管热解实验采用的原始有机质样品为陆生高等植物松树的花粉, 但松粉及热解干酪根的元素分析表明其有机质类型却属于 I 型与 II 型之间的过渡类型^①, 这一事实本身就已经说明, 陆生高等植物中不乏生油的物质基础, 而且其有机质类型也很好。实验所获得的热解油实际上则是这种 I—II 型有机质的降解产物。

2.1 热解油的族组成特征

热解油的族组成 (表 1), 以饱和烃和芳烃为主, 二者之和占总成分的 99% 以上, 胶质含量甚微, 均不超过 1%, 从一个侧面反映出松粉热解的产率是很高的。

热解温度不同, 热解油族组成的变化比较明显 (表 1, 图 1), 250℃ 时饱和烃占 42.05%, 芳烃占 57.35%, 到 300℃ 时, 饱和烃含量略有下降, 而芳烃含量略有上升。350℃ 热解油中饱和烃的含量达到最高, 为 50.92%, 芳烃含量则为最低, 占 48.33%。此后, 随热解温度的进一步升高, 族组成中饱和烃的含量急剧下降, 相反芳烃含量急剧上升, 500℃ 时饱和烃仅占 2.86%, 而芳烃占 96.75%。由以上组分特征, 热解油的形成可划分为两个阶段, 第一阶段即低温热解阶段, 热解温度低于 400℃, 产物主要以形成饱和烃为主。第二阶段为高温热解阶段, 温度高于 400℃, 产物以芳烃的形成为主要特征。芳烃的形成一方面是从原始有机质中的芳环结构中直接断裂而来, 另一方面也可能由热解产物中先期形成的某些物质进一步发生芳构化作用。此外, 早期形成的液态烃发生裂解形成气态烃, 也造成产物中饱和烃含量的下降和芳烃相对含量的上升。

表 1 热解油分析结果

Table 1 Analytic results of thermally simulated oils

样号	加热温度 (°C)	族 组 分 (%)			芳 构 化 (%)		
		饱和烃	芳烃	胶质	单芳	双芳	三芳
AP ₁	250	42.05	57.35	0.60	31.78	58.46	9.75
AP ₂	300	38.31	60.97	0.66	42.49	48.99	8.51
AP ₃	350	50.92	48.33	0.75	62.59	33.58	3.83
AP ₄	400	47.62	52.01	0.42	55.00	37.59	7.40
AP ₅	450	21.96	77.57	0.41	48.18	42.04	9.77
AP ₆	500	2.86	96.75	0.39	45.49	46.40	8.11

① 吉利明. 现代松粉热解及其产物分析. 1993.

芳烃主要以单环芳烃和双环芳烃为主,二者之和占芳烃族分的90%以上,而三环芳烃的含量均在10%以下。随热解温度的变化,不同环数芳香化合物的含量也出现规律性的变化(表1,图2)。也可区分出两个阶段,第一阶段(350℃以下)随热解温度升高,单环芳烃含量增加,双环芳烃含量减小。第二阶段(350℃以上)随温度升高,单环芳烃含量降低,双环芳烃含量则增大。说明在低温热解阶段单环芳烃的形成速度比双环芳烃的形成速度快。而在高温热解阶段则恰好相反。

2.2 热解油中正构烷烃的分布特征

在全烃色谱图上,热解油的正构烷烃一般从C₁或C₂开始出峰,到C₂₆或C₂₇甚至C₂₈结束,主峰碳多以C₁₂为主。在400℃热解产物中主峰碳后移至C₁₅,而到450℃则又前移至C₁₀。400℃以上的热解油全烃色谱图明显分为两个峰群,前峰群的正构烷烃具偶数碳优势,而后峰群的正构烷烃则具奇数碳优势。反映出热解油中高分子量化合物与低分子量化合物可能分别来源于松粉的不同有机构成,具偶数碳优势的低分子量化合物,可能与花粉内质体中的碳水化合物、蛋白质及脂肪的热演化有关,而具奇数碳优势的较高分子量的正构烷烃则可能与孢粉外壁中孢粉素和纤维素的热解关系更为密切。

2.3 热解油中轻烃的热演化特征

轻烃作为热解产物的重要组成部分,其产量、成分及其地球化学特征与原始有机质的组成和热演化程度有着非常密切的关系。本项实验由于使用的是同一种有机质样品,因此,热解轻烃的各种特征仅与热解温度有关,直接反映出松粉有机质热降解形成油气的过程。通过对热解油色谱数据的整理,发现下列一些能够很好反映热演化程度的轻烃参数(图3)。

1) nC_7/iC_6 该指数随热解温度升高而增大。

2) nC_7/iC_7 在热解温度低于450℃, R_o (%) < 1.88 区间,随热解温度升高而增大,而到热解温度高于450℃时则又降低。

3) nC_7/iC_6 与 MB/B 这两个指数与 nC_7/iC_7 比值的变化趋势完全一致。

4) nC_5+nC_7/iC_6+iC_7 该指数的变化趋势也与 nC_7/iC_7 比值的变化趋势一致。

5) 石蜡指数(H) 在热解温度小于450℃, R_o < 1.88 时,石蜡指数随热解温度升高而增大,而热解温度大于450℃时随热解温度升高则降低。

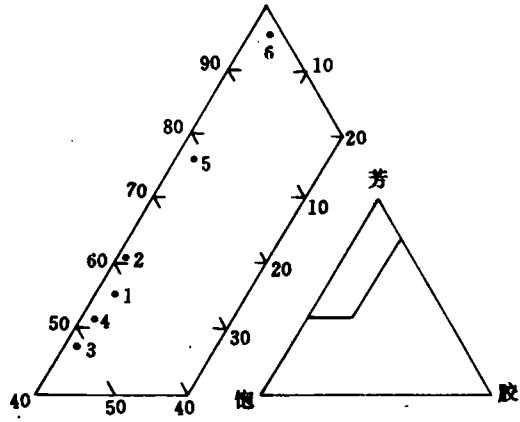


图1 不同温度条件下热解油族组成三角图
Fig. 1 Triangle diagram of fractions from thermally degraded oils at different temperatures

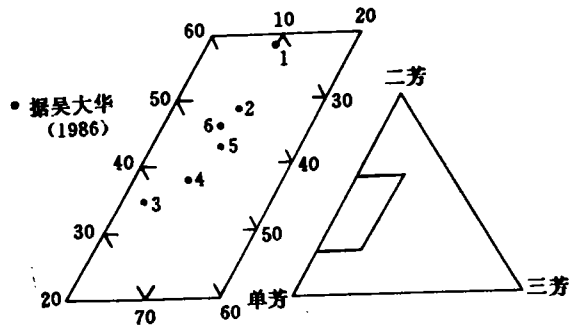


图2 不同温度条件下热解油芳烃组成三角图
Fig. 2 Composition triangle diagram of aromatics from thermally degraded oils at various temperatures

6) 庚烷值 (I) 该指数在热解温度为 300℃时突然增大, 其余各点均随热解温度的升高而降低。

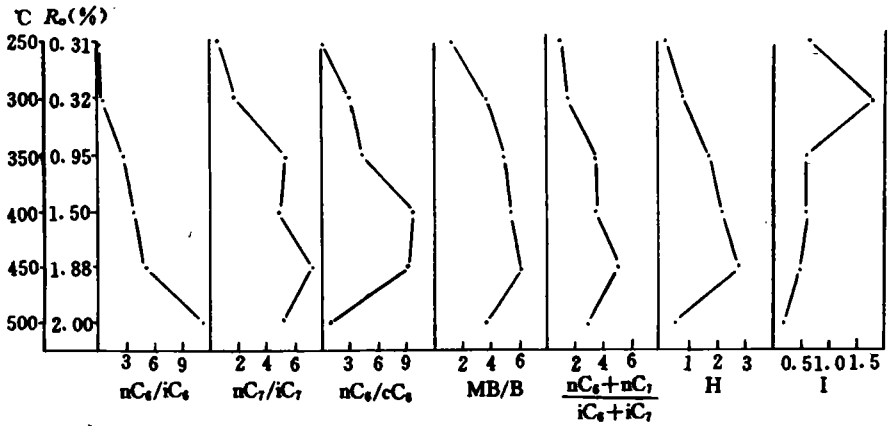


图 3 不同温度条件下热解轻烃参数变化曲线

Fig. 3 Parametric curves of light hydrocarbons in thermally decomposed oils at different temperatures

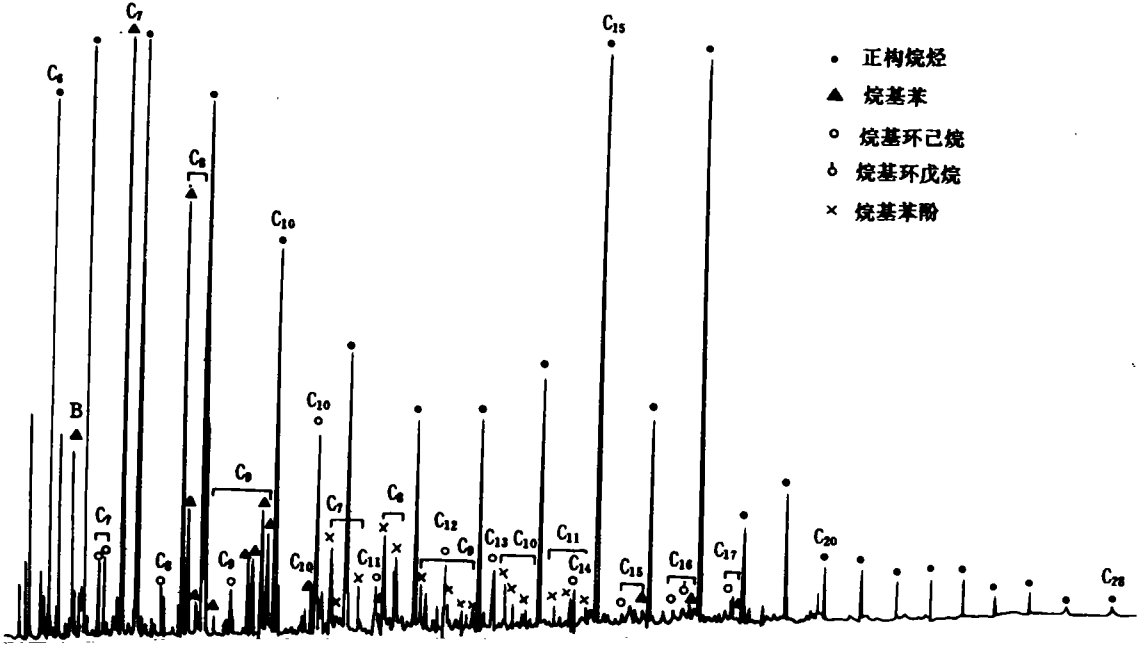


图 4 松粉热解油 (400℃) 全烃色谱图和鉴定结果

Fig. 4 Chromatogram and identification of total hydrocarbons of thermally simulated oils(400°C) from *Pinus pollen*

以上讨论可以看出, 除了庚烷值之外, 其余各项参数均随热解温度升高而增大, 而且大部分参数均在 450℃ ($R_o=1.88$) 时达到最大值, 之后随热解温度升高又出现减小趋势, 说明 450℃热解温度点具有特殊的意义。从热解油的产量组成、轻质烃和重质烃的含量等来

看, 450℃时都开始出现下降趋势。因此, 450℃温度点可以看成热解产物形成高峰的上限, 相当于生油高峰的上限。

2.4 热解油中其它组分的分布特征

热解油中各类化合物的鉴定是用GC和GC-MS方法, 并通过与标准谱图和有关文献对比之后确认的, 现以400℃热解油的分析结果为例(图4), 简述松粉热解油中各烃馏份化合物的分布特征。谱图中, 除了含有极为丰富的正构烷烃和异构烷烃外, 其它被确认的化合物主要是烷基苯系列、烷基环己烷与烷基环戊烷系列、烷基苯酚系列等。

2.4.1 烷基苯系列

在400℃热解油中, 该系列化合物的含量仅次于正构烷烃系列, 其碳数分布为 C_7-C_{22} , 即取代基碳数为 C_1-C_{16} 。其中又以 C_7 和 C_8 (甲苯和二甲苯)的相对丰度最高, C_9 以后相对丰度较低, 而且随碳数增加, 丰度依次降低。

2.4.2 烷基环己烷与烷基环戊烷系列

在400℃热解油中, 该系列化合物的含量位居第三, 仅次于烷基苯系列, 其碳数分布范围为 C_7-C_{21} , 其中烷基环戊烷常伴随在同碳数的烷基环己烷之后, 构成双峰。

2.4.3 烷基苯酚系列

相对含量位居第四, 碳数分布范围为 C_7-C_{11} (甲基苯酚—戊烷基苯酚), 其中以甲基苯酚的含量最高, 随碳数增加相对含量逐渐减少。

3 松粉热解油的石油地质意义

前人的大量研究证明对有机质进行模拟加温发生热解的过程与地质体中有机质随埋藏深度加深和地温升高而向石油和天然气等转化的过程极其相似^[9-13]。因此, 对松粉不同温度热解产物的研究可以探讨地层中孢子花粉的热降解过程和生烃机理, 了解其生烃能力。从镜质体反射率的角度来看, 热解油含量最高时的 R_o 值与自然剖面中生油高峰时的 R_o 值基本吻合, 而从温度的角度来看, 热解产率最高时的温度远高于自然剖面中生油高峰期的地温, 这说明高温短时的人工模拟试验可以拟合低温长时间的演化过程。

随热解温度的不断升高, 热解油的产出率逐渐增大, 400℃左右达到最大值, 每克松粉生成65毫克油, 加上生成的气态烃和可溶有机质转化率则很高^[14], 充分证明松粉具有较高的生烃能力, 是一种良好的成油母质。热解油以正构烷烃为主, 又含有许多类异戊二烯烃、烷基苯、烷基环己烷、烷基环戊烷以及烷基苯酚等, 这些都是石油中常见的组分, 说明孢子花粉作为一种油源物质可能是普遍存在的。热解油中烷基苯系列化合物的较高含量, 指示出热解油中汽油馏份的含量相对较高, 也反映了花粉具有较高的成烃潜力。此外, 具苯酚结构的化合物是高等植物的一个主要特征, 松粉热解油中含有较多的苯酚系列化合物, 从

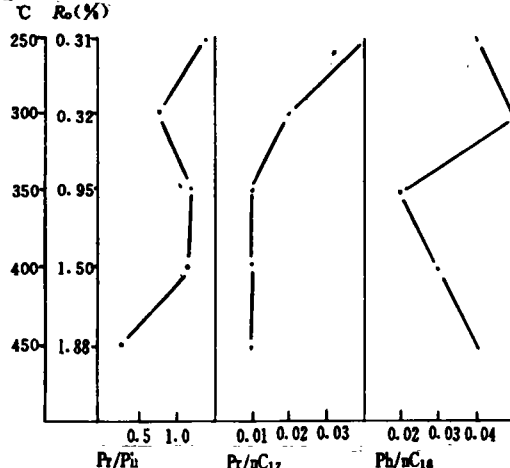


图5 不同温度热解油的色谱参数曲线

Fig. 5 GC parameter curves of thermally simulated oils at various temperatures

而为陆相原油中苯酚系列化合物的高等植物来源提供了直接依据。

热解油中重质烃的产量在热解温度为 350 C 时达到最大值, 烃质烃的产量在 400 C 时达到最大值, 随着热解温度的进一步升高, 二者产率都开始下降。在低温热解阶段 (温度 < 350 C, $R_o < 0.95$), 产物中 C_{15}^+ 重烃含量超过 C_{15}^- 轻烃的含量, 高温热解阶段 (温度 > 400 C, $R_o > 1.58$), 则是 C_{15}^- 轻烃的含量超过 C_{15}^+ 重烃的含量。说明松粉有机质既可以形成重烃为主要组成的石油, 也可以形成以轻烃为主要组成的石油, 其产物组成的变化取决于热解温度。进而, 证明高等植物母质不仅可以成气, 而且也可以成油。

Pr/Ph、Pr/nC₁₇ 及 Ph/nC₁₈ 比值常被用来判断生油岩的形成环境, 同是松粉有机质, 这三项比值在不同温阶的热解产物中变化相当大 (图 5)。Pr/Ph 值随温度的升高呈 “S” 形变化, 变化幅度从 0.29 至 1.42。Pr/nC₁₇ 值随热解温度升高而下降, 变化幅度从 0.01 至 0.04。Ph/nC₁₈ 值随热解温度升高呈反 “S” 形变化, 变化幅度从 0.02 至 0.04。上述事实说明, 同一类型有机质在不同的热演化阶段可以产生完全不同的 Pr/Ph、Pr/nC₁₇ 和 Ph/nC₁₈ 比值, 其中尤以 Pr/Ph 比值变化最大。因此, 用这三项指标来判别生油岩的形成环境时, 如果生油岩中有机质以孢粉素质组分为主要构成, 应考虑其热成熟度。

参 考 文 献

- [1] Brooks J and Shaw G. Geochemistry of sporollenin, *Chemical Geology*, 1972, 10 (1): 69—87.
- [2] Brooks J. Organic maturation studies and fossil fuel exploration. Academic Press, London, 1981, 303—318.
- [3] Combaz A. Thermal degeration of sporopollenin and genesis of hydrocarbons. Sporopollenin, Academic Press, London, 1971, 621—653.
- [4] Shaw G. The Chemistry of Sporopollenin. Academic Press, London, 1971, 305—350.
- [5] 王开发, 李宜垠. 孢粉生烃热模拟试验研究 I: 烃的产率与性质. 沉积学报, 1991, 9 (增刊): 131—137.
- [6] 朱神照. 孢粉化石色变与有机质的演化. 石油勘探与开发, 1983, 10 (5): 7—13.
- [7] 赵传本. 现代花粉热模拟试验与孢粉生油. 石油勘探与开发, 1988, 15 (4): 44—50.
- [8] 高瑞祺. 一种松树花粉的地球化学特征. 有机地球化学和陆相生油, 北京: 石油工业出版社, 1986, 203—210.
- [9] Sengupta S. A comparative study of the gradual degradation of exines, resulting from the effects of temperature. Review of Palaeobotany and Palynology, 1977, 24 (5): 239—246.
- [10] 杨天宇, 王涵云. 岩石中有机质高温高压模拟实验. 石油与天然气地质, 8 (4): 380—389.
- [11] 关德师, 程克明, 张文正等. 烃源岩成烃过程热压模拟实验研究中若干问题的讨论. 天然气地质研究, 北京: 石油工业出版社, 1992, 209—217.
- [12] 张子枢. 有机质成熟度的物化指标. 地质地球化学, 1980, (7): 44—51.
- [13] 王素敏. 应用孢粉热模拟演化时有机质成熟度的初步研究. 江汉石油学院学报, 1982, 4 (1): 28—34.
- [14] 吉利明, 张晓宝, 王少飞. 现代松粉的热变质实验研究. 沉积学报, 1995, 13 (4): 116—124.

Geochemical Characteristics and Significance of the Pyrolysis Oil from *Pinus* Pollen Grains

Ji Liming and Tuo Jincal

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

This paper studied the thermally simulated oils from *Pinus* pollen grains by GC, GC-MS

and so on. The results showed that sporopollen is a kind of good terrigenous oil-generating material. The main composition of the pyrolysis oils is aromatic hydrocarbons with subordinate saturated hydrocarbons subordinate. The low-temperature pyrolysis stage ($<400\text{ C}$) is characterized by generating large amount of saturated hydrocarbons, and the high-temperature stage ($>400\text{ C}$), aromatic hydrocarbons. As for the aromatic hydrocarbons, monocyclic and dicyclic ones are their main components.

Normal alkanes are the most abundant compounds of the thermally decomposed oils, the carbon number distribution is from C_4 to C_{28} , and C_{12} is the highest peak in the most cases. The gas-chromatogram spectra of the oils in the high temperature stage are distributed in a form of double-peaks. The former peak is even-carbon domination and the latter one, an order-carbon domination. The light hydrocarbon chromatographic parameters, e. g., nC_6/iC_6 , nC_7/iC_7 , nC_6/cC_6 etc. decrease with the increase of pyrolysis temperature and reach to the maximum at 450 C ($R_0=1.88$). Then all the ratios mentioned above decrease with the continuous increase of the temperature, so the point at 450 C may be thought as the upper limit of the high peak oilgeneration. The content of C_{15}^+ heavy hydrocarbons is greater than that of C_{15}^- light hydrocarbons in the low-temperature stage, contrarily in the high-temperature stage the light hydrocarbons are abundant. That is to say that sporopollen can generate oils in which either heavy hydrocarbons or light ones can be the main components, just depending on the different pyrolytic temperatures. It shows, furthermore, that the material of higher plant origins can generate both gases and oils.

Besides n-alkanes, there are higher contents of alkyl-benzene series, alkyl-cycloherane series, alkyl-cyclopentane series and alkyl-phenol series in the thermals simulated oils. The carbon number distribution is C_7-C_{21} for the former three series, and C_7-C_{11} for the latter one. All of those series are common components of petroleum, it means that sporopollen is a kind of widespread oil-source materials. The compounds with phenol structure are one of the characteristics of higher plants, thus the detection of the phenol structure compounds in the pyrolysis oils from *Pinus* pollen supplies a direct evidence for those kinds of compounds derived from higher plants in continental oils.

The parameters of Pr/Ph , Pr/nC_{17} and Ph/nC_{18} ratios vary to a great degree at different temperature stages. It is shown that those parameters may greatly change in different mature-stages even though organic materials are of the same kind. So the mature stages must be considered when those parameters mentioned above are used to classify sedimentary environments of source rocks.

Key words: pineal pollen thermal simulation light hydrocarbon thermal evolution