

# 绝氧条件下沉积有机物的热解分析<sup>①</sup>

尹小波<sup>1</sup> 连莉文<sup>1</sup> 钱贻伯<sup>1</sup> 朱 辉<sup>1</sup> 戚厚发<sup>2</sup> 关德师<sup>2</sup>

<sup>1</sup> (农业部部级厌氧微生物重点开放实验室, 成都 610041)

<sup>2</sup> (石油天然气总公司石油勘测研究院, 北京 100083)

**提 要** 本文对选自柴达木、南海莺琼盆地 19 个生物气源岩样品, 进行了三个不同温度段的绝氧热解分析, 初步证实了居首位可利用的有机物为纤维素、半纤维素等多糖类物质, 类脂化合物热解温度为 269—270℃, 核酸类蛋白质类等的热分解温度大多数也在 320℃ 以内。因而用 330℃ 热分解 1 小时获取的热解失重值可用于评价气源岩的生化甲烷丰度。本文对生物成因天然气资源的预测有实际意义。

**关键词** 有机质丰度 生化甲烷潜势 绝氧热分析

**第一作者简介** 尹小波 男 39 岁 助研 厌氧消化研究

生化甲烷气源岩丰度是生化 CH<sub>4</sub> 气形成的碳源基础。通常, 厌氧消化产 CH<sub>4</sub> 的底物——有机质(或有机碳)的含量与 CH<sub>4</sub> 产量之间存在着正相关关系。已有资料表明, 沉积物中缩合态有机物占有有机物总量的 60%—90%<sup>[1]</sup>。这证实难转化有机物的生物可转化性相差极大, 因而至今没有良好的指标来估价沉积有机物的可生化性。此外, 样品中有机物经转化, 含量极低也给研究造成一定困难。我们根据各类生物可转化沉积有机物的热解特性, 选用了有机物在一定温度条件下绝氧热分解, 探索热化学性质与生物可降解性之间的内在联系, 力求建立一套评价源岩生化甲烷气的丰度指标。

## 1 样品与实验方法

### 1.1 样品

试验样品取自青海柴达木第四系生物气气田及南海西部莺琼盆地。实验室模拟生化产 CH<sub>4</sub> 方法<sup>[3]</sup>。

### 1.2 热分解实验方法

实验的加热炉选用普通管式电炉, 辅以温度控制器, 瓷舟盛样, 恒流通氮气除氧, 在 260℃、330℃ 和 400℃ 各加热 1 小时, 记录各温阶受热后样品的重量变化。样品在 105℃ 干燥, 测定水分含量。

### 1.3 计算方法

生物可转化沉积有机物的热解失重值按下式计算:

$$TW_i (\%) = (A - B - C \times A) \times A^{-1} \times 100$$

式中: TW<sub>i</sub> 以湿样计算的热解失重值 (%); A. 试样湿重 (g); B. 热解后样品重

① 实验样品由中国海洋石油南海西部公司勘探开发科学研究院黄保家、青海石油管理局周蕊虹等人提供。

收稿日期: 1995-01-18

(g); C. 样品含水率 (%)。

$$TW_2 (\%) = TW_1 \times (1-C)^{-1}$$

式中:  $TW_2$ ——以干样重计算的热失重值 (%)。

## 2 结果和讨论

### 2.1 沉积有机物的生物可降解性

近十几年来,随着厌氧微生物学理论和研究方法的进展,人们对自然界中原生有机质和后生有机质的生物可降解性有了进一步的认识。由于沉积环境不同,各类沉积有机质的生物可降解性差异很大,有关它们的生物可降解性已有专著论述<sup>[2]</sup>。据此,我们将其作了如下分类(图1)。

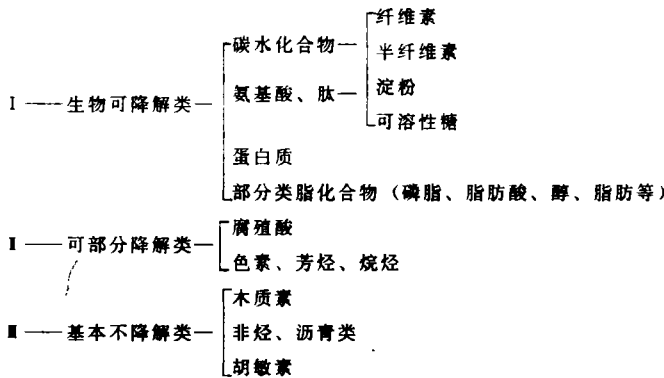


图1 沉积有机物的生物可降解性分类

Fig. 1 A biodegradability classification of sedimentary organic matter

### 2.2 生物可降解沉积有机物的热解特性

利用热化学方法表示生化甲烷气源岩丰度,除需要了解沉积有机物生物可降解性外,还需要对其热化学特性有所认识。有机高分子的热解温度取决于它的聚合度、立体规整性和共聚比等。在陆相沉积物中,居首位可利用的有机物为纤维素、半纤维素等多糖类物质。它们的热解温度小于33C(表1)。

如图2、3所示,残留在沉积物中的核酸类、蛋白质类和骨胶原等物质的热分解温度大多数也在320C之内<sup>[8]</sup>。

另一类生物可利用的沉积有机物为类脂化合物。轻质油的终点分馏温度为300—320C。其它可利用的类脂化合物如各种脂肪酸、低环芳烃的热解温度为260—270C。有部分高分子芳烃可在小于330C温度分解,如萘、茚和苯并茚(a)等。沉积物中含氮化合物,如哇啉和吡啶在未形成高聚合态前可在300C以前分解,关于其聚合度与热解温度的关系

表1 木材中主要成分的热解温度及活化能

Table 1 thermalty decomposing temperature and activity energy of main components of wood

成 分	微 晶 纤维素	多 缩 木 糖 与 半 纤维 素	纤维 二 糖	纤维 素
热解活化能 (4KJ/Vol)	35±4	30±2	/	/
热解温度 (C)	294—330	215—290	225	220—224

还未见确切的报道。

此外, Dodama<sup>[5]</sup>指出, 多聚稠环、杂环腐殖质类物质, 在 300 C 通 N<sub>2</sub> 短时间内加热时, 仅能脱掉结构上的侧链官能团, 如羧基、水和部分羟基, 而芳核在此温度范围内未被裂解 (图 4)。富里酸在 530 C 完全分解, 而在 100 C、200 C、300 C 和 465 C 时, 分别脱去水、氢、羧基与羟基, 其量分别占 2.5%、24.5%、15.5%。它表明: 300 C 以前均为不稳定基团被热解。

综上所述, 各类可降解沉积有机组分中, 除含量相对少的个别组分外, 纤维素组分的分解温度是各类组分中最低的。因此, 可将 330 C 视为样品中生物可转化有机物的热解温度。此外, 有人曾对青海湖沉积物中粘土矿物中的各种有机物进行了热分解试验<sup>[1]</sup>。结果表明, 蒙脱石与有机质共热分解时, 主要的热反应温度在 620—630 C 范围, 其次的热

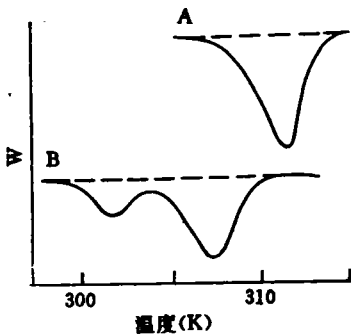
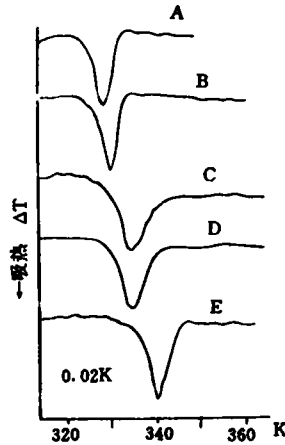
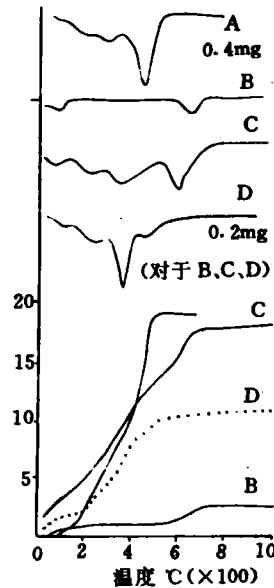


图 3 芳庚骨胶原的热变性曲线  
Fig. 3 Thermal denaturation curve of aromatic-heptyl osso-albumin

反应在 300 C 以下。但与此不同的是高岭石与有机质共热时, 除在 700—900 C 有一个大的放热峰外, 在 300—400 C 之间出现吸热与放热小峰 (图 5)。该研究未能阐明 300—400 C 范围内分解的物质是否属于生物可降解有机物。因此, 我们在实验中也安排



A. 糜蛋白酶原 B. α-糜蛋白酶 C. 牛血清白蛋白 D. 核糖核酸酶 A E. 胞壁质酶  
图 2 各种蛋白质热变性的 DTA 曲线  
Fig. 2 DTA curve of the thermal denaturation of various Proteins



A. 富里酸 B. 蒙脱石 C. 富里酸-未加热过蒙脱石络合物 D. 富里酸-加热过蒙脱石络合物 和它们的热谱分析 (DTG) 曲线

图 4 富里酸热分解曲线

Fig. 4 Thermal decomposition curve of fulvic acids

400℃热解分析。同时，为了观察“易降解有机物”与“可降解有机物”总量之间的关系，还特设置了260℃热解温度。分别计算样品在三个温度的热解失重值与单位岩石模拟生化CH<sub>4</sub>产量的相关性，其结果见表2。

从表2中可以看出，样品在330℃的热解值与单位岩石模拟生化CH<sub>4</sub>产量的相关性(r)优于260℃和400℃。因而330℃的热解值从热化学角度较为准确地反映了源岩中各类可降解沉积有机物的数量特征。两组样品在260℃和400℃的相关系数出现较大差异是由于样品有机质的母质类型的不同。

2.3 热分解测定中的干扰因素

无机组分对有机物330℃热解失重测定的干扰主要来自矿物盐的分解和各种状态水的脱除。已有研究表明，粘土矿物的热分解有两个温度段(图6)，100—200℃范围脱掉部分层间水及吸附水，大量的层间水在550—750℃脱掉<sup>(7)</sup>。这一现象表明，层间水及吸附水对330℃热解失重的有一定的影响，但这种影响较弱。

2.4 330℃热解失重测定指标的意义

用330℃热解失重测定值(TW)代表源岩可生化有机物总量时，该值与模拟生化CH<sub>4</sub>产率之间有确定的函数关系。比较总有有机质(T<sub>org</sub>)、总有机碳TOC及330℃热分解失重(TW)，其中大多数样品的热

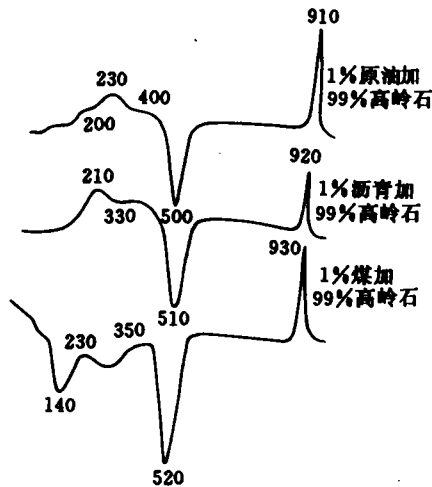


图5 高岭石与有机物共热的分解曲线  
Fig. 5 Thermal decomposition curve of organic compounds heated with kaolinite

表2 各温度热解失重与模拟CH<sub>4</sub>产量的相关性  
Table 2 The correlation between simulation methane production and thermal decomposition value at different temperature

样 品	青海柴达木盆地样品			南海莺歌盆地样品		
测定温度(℃)	260	330	400	260	330	400
相关系数(r)	0.2828	0.8124	0.2000	0.7370	0.8787	0.5046

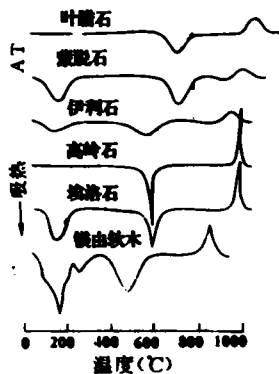


图6 粘土矿物的DAT曲线  
Fig. 6 DAT curve of different clay minerals

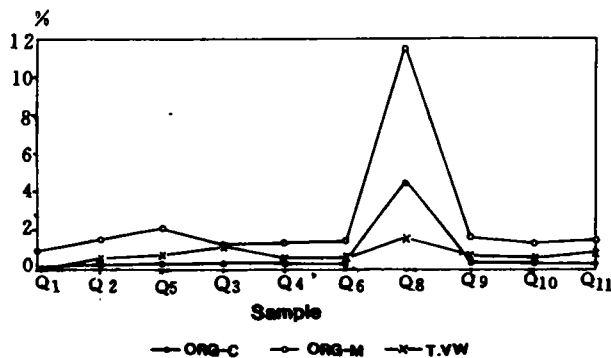


图7 柴达木盆地第四系样品的T<sub>org</sub>、TOC和TW的关系  
Fig. 7 Relationship of T<sub>org</sub>、TOC and TW

解失重值处于有机质总量与有机碳总量之间，即 T<sub>org</sub> > TW > TOC (图7)。炭质泥岩样品(Q8)却不同，它的330℃热分解测定量远远小于总有有机质或总有机碳。比较三种测定方法的

r 值可以看出, 330 C 热解失重测定值与模拟 CH<sub>4</sub> 产率之间的相关性优于总有机质或总有机碳的相关性(表 3)。因此, 可以用它来表示沉积有机物中生物可转化有机物的总量。

通过线性回归发现, 330 C 的热解失重值与其生化 CH<sub>4</sub> 产率之间存在如下函数关系:

$$X_2 = 0.6746 + 0.5437X_1$$

式中: X<sub>2</sub>: 源岩生化 CH<sub>4</sub> 潜量(mg/g TS);  
X<sub>1</sub>: 源岩的 330 C 热解失重率(%)。

从近实验二十个样品看, 当 X<sub>1</sub> 处于最小值(0.01)时, 对应的 X<sub>2</sub> 为 0.68, 当 X<sub>1</sub> 处于最大值(2.14)时, X<sub>2</sub> 为 1.84。由此可知, 本次研究中所供样品中源岩生化 CH<sub>4</sub> 产率上下限分别为 0.68 及 1.84 (ml/g TS), 它们所对应的源岩 330 C 热分解测定值为 0.01 及 2.14(%)。从“七五”研究期间所测定的情况看, 单位岩石 CH<sub>4</sub> 产率数值范围在 0.09—17(ml/g TS)。后者是含有机物丰富的草炭样品, 绝大部分在 0.20—3.0(ml/g TS)之间。因而, 上式可以被看作是评价生化甲烷气源岩丰度指标的经验公式。

### 3 结 论

本研究通过对未成熟沉积物中有机组分的生物可降解性及热解特性的分析, 建立了可生化沉积有机物的热分析方法, 并对 19 个地质样品进行了三个不同的温度段的热解分析, 初步证实了采用 330 C 热分解 1 小时热分解的条件, 所获取的热解失重值用于评价源岩的生化 CH<sub>4</sub> 丰度有一定的实用价值。因此, 该项研究对生物成因天然气资源的预测与勘探实验技术的建立无疑是有益的。

### 参 考 文 献

- (1) 陈安定, 刘桂霞, 连莉文等. 生物甲烷形成实验及地层中生物气生成量之估算. 石油学报, 1991, 3 (12): 7—16.
- (2) 闵航, 陈美慈, 赵华宇等. 厌氧微生物学. 浙江大学出版社, 1993.
- (3) 梁家马, 肖懿, 周翥洪等. 生物气模拟实验. 生物工程学报, 1992, 8 (3): 300—304.
- (4) 中国科学院兰州地质研究所. 青海湖综合考察报告. 科学出版社, 1979, 219.
- (5) Dodama H and Schnitzer M. Thermal analysis of polycyclic compounds. Proc. Intl. Clay. Conf. Tokyo., 1969, 1:765.
- (6) Privalov P L. Physical properties of postein and nucleic acid. Proc. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Polish Sci. Publ. Waroaw, 1969, 1091.
- (7) Speil S, Berkelhamer L H and Pask J A. et al. Thermal analysis of clay. Bur. Mines. Tech. Paper, 1945, (664): 8.
- (8) Steim J M. Arch. Biochem. Biophys. Thermal denatuiation of esse-albumin. 1965, 112: 599.

表 3 各类有机物测定值  
与模拟 CH<sub>4</sub> 产率相关性比较

Tbale 3 Correlation of organic compounds  
and simulation production of methane

有机物*	T <sub>org</sub>	TOC	1W
相关系数(r)	0.7145	0.6811	0.8386

\* 采用柴达木盆地第四系样品

## Thermo-Analysis of Sedimentary Organic Matter under Non-Oxygen Condition

*Yin Xiaobo<sup>1</sup> Lian Liwen<sup>1</sup> Qian Yibo<sup>1</sup>*

*Zhu Hui<sup>1</sup> Qi Houfa<sup>2</sup> and Guan Deshi<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> (The Key-open Laboratory of Anaerobic Microbiology of Agriculture Ministry, Chengdu 610041)

<sup>2</sup> (Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083)

### Abstract

Non-oxygen thermo-analysis at three different temperatures was performed for the 19 biogas source rock samples from Ying-Qiong Basin in South China Sea and Qaidam Basin in Qinghai Province. The results showed that the thermo-decomposing temperature was 260—270 C for polysaccharides (such as cellululose, semi-cellose) and lipid compounds. Also, the thermo-decomposing temperature was lower than 320 C for most of nucleic acids and proteins. Therefore, the thermo-decomposing value at 330 C for 1 hr. could be used to estimate the production abundance of biochemical methane.

**Key words:** organic material abundance production potential of biochemical methane non-oxygen thermoanalysis