

松粉热模拟轻烃分子生物标志物分布特征^①

孟仟祥 吉利明

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 研究表明,花粉的产烃高峰在热模拟的 300℃~500℃,主产烃期在 350℃~450℃。200℃以前仅有微量的轻烃产出,550℃以后因强烈的热降解效应轻烃馏份也大大降低。轻烃主要由四个组份组成,最主要的组份是 1~4 个芳环的芳烃系列化合物,它们在 450℃以前占总轻烃的 55.17%~65.21%,500℃以后的轻烃中多环芳烃化合物几乎占到 100%。其次组份是正构烷烃、烷基环己(戊)烷和长链脂肪酸(酯)系列化合物。本次检出的众多的生物标志化合物,在我国以陆生生物为主要母质输入类型的沉积有机质、原油及煤岩中均被检出过。因此,本次实验对研究陆相成油(气)中孢粉的贡献及孢粉的成烃、排烃机理的研究提供了有意义的信息。

关键词 松粉 热模拟 轻烃 分子生物标志物

分类号 P 593

第一作者简介 孟仟祥 男 50 岁 工程师 有机地球化学

近些年,国内外许多学者对孢粉热演化过程颜色、元素组成、生物化学成分及官能团特征的变化进行了较深入的研究^[1,2,3,4],但尚未见到孢粉热模拟生成烃分子生物标志物分布特征的详细报导。笔者选择了现代马尾松(*Pinus massoniana*)花粉做了系统的热模拟实验,对生成烃各馏份用气相色谱、色谱-质谱联用仪等分析手段,研究其化学组份、分子生物标志物类型及分布特征,并对它们的地球化学意义进行讨论。这项研究对陆相成油(气)中孢粉的贡献及其在热演化过程中的生烃及排烃机理的认识有重要的意义。本文仅报导轻烃馏份的分析结果。

1 热模拟实验及仪器分析条件

热模拟条件:风干的现代松粉(<100 μ m)与粉碎至 200 目,经氯仿抽提的纯净高岭石粘土以 2:5 的重量比,均匀混合后装在密闭式高压釜中,抽真空后进行实验。模拟实验温度从 100℃至 600℃,以 50℃为一个区间,共 11 个点(由于 200℃以前轻烃排出量很小,因此分析鉴定工作从 250℃开始),每个点恒温 72 小时,各点实验样品量为 60g~280g 不等(随温度升高,样品量逐渐减少,以保持釜腔内压力在 2.0×10^4 kPa 左右)。用液氮与乙醇混合液制冷的冷凝管收集模拟结束后的轻烃馏份。

仪器条件:气相色谱仪;美国 HP, 5890 II 型。毛细柱:美国 HP, SE54 石英毛细柱, 30m \times 0.25mm。色谱气化室温度:300℃,程序升温 70℃/min 300℃,恒温 30 分钟。载气:高纯氮。质谱:美国 HP, 5989A 四极矩质谱仪。质谱离子源:EI 源。离子源温:250℃。离子源电离能:70eV。

2 结果与讨论

本次热模拟条件下松粉的轻烃产出主要发生在 300~500℃温度区间(表 1),其中 350~450℃为产烃高峰期,相对纯花粉的产率为 62.66~66.83mg/g,550℃样品的轻烃产率迅速降低,600℃仅为 2.93mg/g。分析结果表明,轻烃馏份中的分子生物标志物主要是芳烃组份,该组份由 1 至 4 个芳环的芳烃系列化合物组成。450℃以前轻烃中芳烃组份占总馏份的 55.17~65.20%(表 1,图 1),500℃样品的轻烃中仅含少量正构烃,而 550℃以后的轻烃已基本全部由芳烃组成,其它各系列化合物因强烈的热降解作用而含量甚微(图 2)。芳烃系列化合物中检出了:烷基苯酚、烷基苯、烷基茚、萘、菲、蒽、蒽烯、苯并甲苯、苯并烷基酰胺、异奎啉、联苯、茚、氧茚、硫茚、茈萘、苊、蒎和苯并蒎等十八个系列分子生物标志化合物^[5]。这些芳烃类生物标志物在以陆生植

① 收稿日期:1997-04-01

物为主要母质输入的沉积有机质和原油,尤其是煤岩及与煤岩有关的原油中均被检出过^[6,7,8]。其中烷基苯系列、萘系列和菲系列以及三芘系列的许多指标,常被用来作为沉积有机质及原油的热成熟度指标,也作为研究古环境、古气候、水介质条件、陆源生物输入类型的依据。蒽系列、屈和苯并蒽系列被用做区分煤、炭质泥岩、煤成烃与非煤系有机质的重要的分子生物标志物。500℃以前样品的芳烃中,烷基苯系列和烷基苯酚系列的相对丰度最高,前者的

百分含量在 8.54~35.36% 之间,后者在 11.45~31.29% 之间。前者的相对丰度随温度升高逐渐增高,500℃ 时达到其最高值。后者的相对丰度随温度的升高逐渐降低。两环以上的多环芳烃,相对丰度随温度的不断升高迅速增加。600℃ 样品中达到 89.50%,即高温模拟样的轻烃馏份主要由两环以上的多环芳烃组成。因此,以陆源生物为主要输入母质的原油和沉积有机质中的芳烃类分子生物标志物系列中孢粉作出了一定的贡献。

表 1 松粉热模拟轻烃馏份数据表

Table 1 The data of thermal examination from pinus massoniana

加热温度 (T℃)	250	300	350	400	450	500	550	600
轻烃产率* (mg/g)	4.67	24.58	62.66	65.15	66.83	26.00	11.31	100.00
主组分 (%)	芳 烃	64.69	57.49	55.17	56.40	65.20	95.94	100.00
	正构烷烃	8.59	14.33	25.74	27.45	22.29	4.06	-
	环己烷	10.98	19.34	15.90	14.39	12.51	-	-
	脂肪酸(酯)	15.93	8.84 ¹	3.19	1.76	-	-	-

* 相对纯花粉的产出率

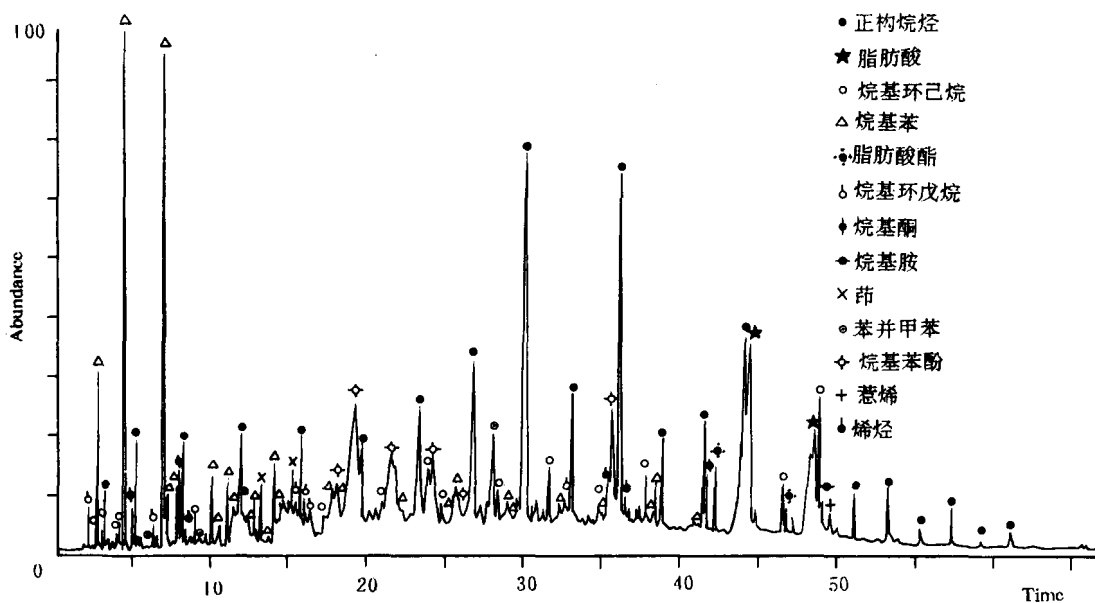


图 1 250℃ 轻烃 GC/MS 总离子流图

Fig. 1 TIC of GC/MS from light hydrocarbons (250℃)

轻烃馏份的第二组份是正构烷烃。该系列化合物一般是沉积有机质和原油中最主要的组份,它的

奇偶碳优势(OEP和CPI值)直接反映出有机质的成熟度,不同碳数相对丰度分布反映出母质来源的

不同。本次实验的模拟样品中检出了较丰富的正构烷烃系列,450℃前样品中的相对含量为8.59~27.45%,500℃以后样品中因高温降解作用而较难检出。该系列碳数分布为 $nC_7 \sim nC_{28}$,均以 nC_{15} 和 nC_{17} 相对丰度最高为特征。表现为明显的奇碳优势(250℃, OEP=2.73),随温度的升高奇碳优势有所减弱,但其 OEP 值一般都大于 2.0。

轻烃馏份的第三组份为长链烷基环己烷和环戊烷组份。450℃以前样品中其相对百分含量为 10.

98~19.34%,500℃以后样品中该系列相对丰度已很低难检出。一般检出碳数范围为 $C_6 \sim C_{18}$,以最低碳数的烷基环己烷相对丰度最高为特征。烷基环戊烷的相对丰度比环己烷低得多,一般只在低碳数的烷基环己烷峰群中检出相同碳数的烷基环戊烷峰。我国许多地区凝析油和轻质原油中都检出过较丰富的该系列化合物^[8],表明孢粉与地层中高等植物富集形成的沉积有机质和原油中该系列化合物关系密切。

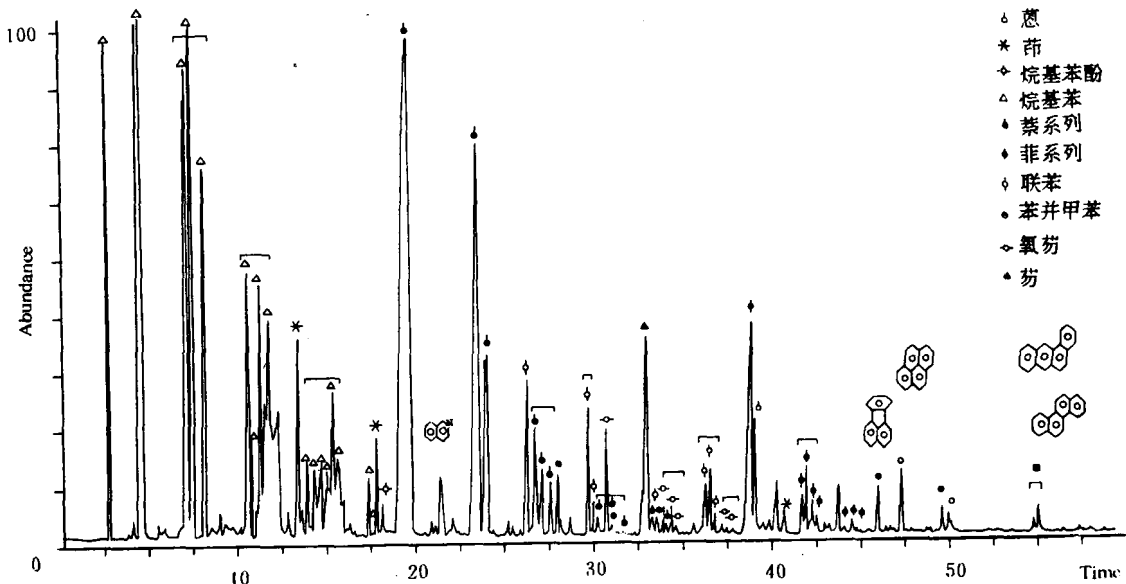


图2 550℃轻烃GC/MS总离子流图

Fig.2 TIC of GC/MS from light hydrocarbons (550℃)

轻烃馏份的第四大组份是长链脂肪酸和其酯的系列化合物。该系列只在400℃以前样品中检出,相对含量在1.76~15.93%之间。较高温时,因脱羧作用它们将降解为比相同碳数的脂肪酸少一个碳的正构烷烃。现代松粉以十六碳酸(棕榈酸)及其酯和十八碳酸(硬脂酸)及其酯相对富集为特征,其它碳数的脂肪酸及其酯较难检出。这可能是轻烃馏份的正构烷烃中 nC_{15} 和 nC_{17} 相对富集的主要原因。若在陆生高等植物为主要母质输入类型的沉积有机质和原油中检出较高丰度的 nC_{15} 和 nC_{17} 正构烷烃,它们的来源可能与裸子植物的花粉有关。

参 考 文 献

[1] J.布鲁克斯.有机质成熟作用研究与矿物燃料勘探.高品文译,

北京:石油工业出版社,1987,34~56,160~175。

- [2] Brooks J., Shaw G., Geochemistry of Sporopollenin. Chemical Geology, 1972, 10(1):69~87.
- [3] 刘丙仑.孢子和花粉的“骨骼”——孢粉素.科学实验,1984,(2):37~38.
- [4] 王开发.孢粉学在石油地质研究中的应用.地质地球化学,1979,(9):1~10.
- [5] 洪山海等.光谱解析法在有机化学中的应用,北京:科学出版社,1980,7~85,232~346.
- [6] Fan Pu, Meng Qianxiang. Biomarkers of Upper Sinian cyanobacterial dolostones in southwest China. Journal of Southeast Asian Earth Sciences, 1991, 5(1~4):129~154.
- [7] 王有孝,孟仟祥等.煤成烃演化特征——烷烃和芳烃.中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究室年报,兰州:甘肃科学技术出版社,1987,89~104.
- [8] 惠荣耀,孟仟祥等.准噶尔盆地南缘煤成油的地球化学特征.沉积学报,1990,8(1):29~35.

Biomarkers of Light Hydrocarbons from Pinus Pollen through Thermal Experiment

Meng Qianxiang and Ji Liming

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

Abstrat

The study results indicated that the light hydrocarbons are mainly produced from the pinus pollen between 300~500°C, maximum at 350~450°C. When temperature is lower than 200°C, there are only traces of the light hydrocarbons produced. Higher 550°C, the light hydrocarbons are far less because of stronger thermal degradation. The light hydrocarbons consist of four components. The main component is aromatic serial compounde which consist of 1~4 aromatic rings. The aromatic component in the total light hydrocarbons is about 55.17~65.20% when the temperature is lower than 450°C. Hower, at over 550°C the light hydrocarbons consist almost all of aromatic compounds. The other components in the light hydrocarbons are normal alkanes, alkyl cyclohexanes & alkyl cyclopentanes and long-chain fatty acid (or ester) serial compounds. These biomarkers have been identified from oils, coals and other sedimentary organic matters which the main organic source are the terrestrial higher plants. So, this paper will provide the important informations in recognising the hydrocarbon source compounds of terrestrially crude oils (gases) and in the theory of the productive hydrocarbons during thermal maturation.

Key words light hydrocarbon Pinus pollen thermal experiment biomarker