

文章编号: 1000-0550(2006)06-0917-06

热模拟实验中煤岩及壳质组饱和烃萜类系列化合物地球化学特征

刘全有¹ 刘文汇² 孟仟祥³

(1. 中国石油勘探开发研究院 北京 100083 2 中国石油化工股份公司石油勘探开发研究院 北京 100083

3 中国科学院地质与地球物理研究所 油气资源中心 兰州 730000)

摘要 通过对塔里木盆地煤岩与壳质组热模拟实验可溶有机物的色-质分析, 煤岩和壳质组三环二萜烷具有低丰度、窄碳数($C_{19} \sim C_{26}$)特征, 且三环二萜烷主要来源于煤岩结构中具有三环萜骨架前身物的断裂释放。藿烷 C_{31} 和 $C_{32}-\alpha\beta$ 22S/22(S+R) 随着热模拟温度升高呈增加趋势, 表明该地球化学参数是较好的热成熟度指标; $\alpha\beta$ 藿烷可以用来反映煤岩的热演化程度, 且 $\beta\beta$ 构型向 $\beta\alpha$ 构型转化时需要一定能量; 煤岩在未熟到成熟热演化过程中, 藿烷具有 $\beta\beta < \beta\alpha < \alpha\beta$ 的热稳定性。壳质组萜烷系列化合物的地球化学参数(以 $17\beta(H)$ 三降藿烷、 $C_{29}\beta\alpha$ 藿烷、 $C_{31}\alpha\beta$ 22S/22(S+R))表明壳质组热演化史比煤岩有迟滞效应。

关键词 煤岩 壳质组 热模拟实验 萜烷化合物

第一作者简介 刘全有 男 1975 年出生 有机地球化学 E-mail: qyouli@sohu.com

中图分类号 P593 **文献标识码** A

1 前言

许多石油中萜烷来自细菌(原核生物)细胞壁的一类脂化合物^[1]。由于细菌在沉积物中普遍存在, 几乎在所有的石油中都存在萜烷, 并且在相似条件下, 不同沉积源岩所生成的石油具有相似的萜烷指纹。三环萜烷^[2]由于其类异戊二烯烷基侧链的关系^[3]可以从 C_{29} 最少延伸到 C_{45} 。 C_{28} 和 C_{29} 三环萜烷已经广泛应用于原油和沥青对比^[4-5]。三环萜烷部分是来自规则的 C_{30} 类异戊二烯烷烃类^[2]。高浓度三环萜烷及其芳香烃同类物与原始藻类有关^[6-8]。长侧链三环(四环)萜烷因其立体构型与藿烷的相似性, 且在质谱离子源内受电子流轰击时, 均以 m/z 191 特征碎片为其质谱基峰, 在地球化学研究中被分在同一个质量色谱图中^[9-10]。藿烷系列是有机地化研究中十分重要的生物标志化合物。藿烷也叫五环三萜烷, 一般由四个六员环和一个五员环组成的并环结构, 含 27 至 35 个碳原子^[9-11]。藿烷是由细菌壁中的前驱物生成的^[1]。细菌壁中诸如细菌藿烷四醇之类的藿类化合物被认为是由前驱物角鲨烯经过环化作用而合成的^[12]。它的许多参数被用来作为成熟度参数。正因为它们特殊的结构和变化特征, 常利用萜

烷系列化合物做地球化学参数进行油源对比、沉积环境和生物降解等研究^[11-13-14]。热模拟实验作为一种有效地评价烃源岩热演化史方法可以再现烃源岩生烃热演化史。不同生油岩中一般具有不同的生物标志化合物组合, 而不同的生油岩中, 生物标志化合物先质存在差异和不同热演化阶段又会释放出不同强度的生物标志化合物^[15-17]。本文拟通过研究塔里木盆地侏罗系煤岩在温度阶段中萜族系列化合物的演化特征为油源对比和热演化史提供地球化学参数。

2 样品采集与实验分析

煤岩样品采自塔里木盆地满加尔凹陷华英参 1 井 3 075 ~ 3 077 m 处, 为侏罗系低成熟煤岩 ($R_o = 0.4\%$)。华英参 1 井多处见油气苗, 并在 4 400 ~ 4 420 m 井段有轻质油。煤岩显微组份以镜质组为主, 平均含量为 42.43%, 其次为惰质组, 42.30%, 壳质组最低为 6.73%, 其中壳质组又以孢子体和角质体为主, 木栓质体含量最低。将采集煤岩样品磨制成大于 80 目的样品并晒干。组成煤岩显微组份(镜质组、壳质组、丝质组和半丝质组)分别利用重液分离法从煤岩中分离出来。对煤岩与显微组份在封闭体系下进行热模拟实验, 实验条件以 50°C 为一温阶从

收稿日期: 2006-02-22 收修修改稿日期: 2006-04-11

250℃到 550℃七个温度点进行模拟。根据热模拟温度的不同进样量不同。模拟实验详细装置与流程已做报道^[18]。

利用索氏抽提法对模拟后残留产物进行抽提并获得可溶有机质,再经硅胶二氧化铝(5:1)柱色层分离为饱和烃、芳烃和非烃三个族组分,对煤岩与壳质组分分离得到的饱和烃做色谱分析。色-质谱联用分析仪为美国 HP 公司 5989 四极矩质谱仪,质谱离子源: E1 源,离子源温度: 250℃,离子源电离能: 70 eV,质谱联用仪气相色谱为美国 HP 公司 5890 型,弹性石英毛细柱为 SE54(50m×0.2 mm),气化室温度: 300℃,程序升温: 80℃ $\xrightarrow{4^\circ\text{C}/\text{min}}$ 300℃,恒温半小时,载气为纯氦气。

3 实验结果与讨论

3.1 煤岩三环(四环)萜烷

本次研究的煤岩与其热模拟样品均检测出了相对丰度不高,碳数分布较窄 [C₁₉ ~ (C₂₆ ~ C₂₉)] 的三环二萜烷和部分四环二萜烷系列化合物(图 1),是以陆源物质为主要母质输入有机质。本次研究发现在较低温度区间(350℃以前)随着热模拟温度的逐渐升高,Σ三环萜/Σ藿烷值并未增高,在煤岩模拟中还有略微下降的趋势。400℃时三环萜相对丰度突然升高与煤岩在 400℃时进入生烃高峰有关^[19]。之后随着模拟温度的继续升高,Σ三环萜/Σ藿烷值反而呈迅速降低的趋势。550℃时,Σ三环萜/Σ藿烷比值升高可以看作是强烈的热降解作用使五环三萜烷开环、

断链转变为三环二萜烷所致(表 1)。

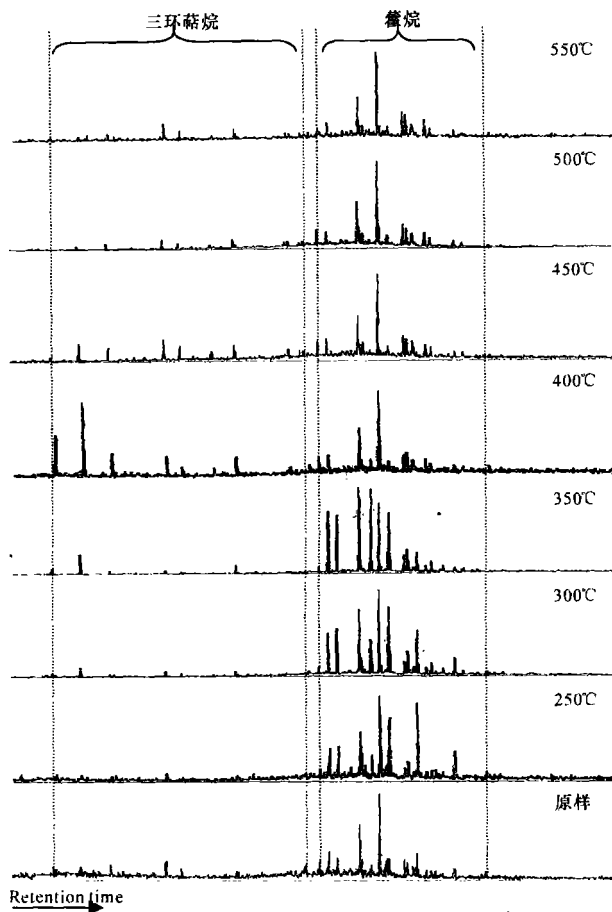


图 1 煤岩萜烷系列化合物质量图谱

Fig 1 Mass chromatograms (m/z=191) of saturated hydrocarbons from the extracts of original coal sample of Tarim Basin and its pyrolysis residues in closed system, isothermal experiments

表 1 煤岩与壳质组萜烷系列化合物参数一览表

Table 1 Molecular geochemical parameters of terpanes in soluble organic matters from coal and exinite samples

样品名称	温度 /℃	T _s /I _m	diC ₂₉ / β	-C ₂₉	C ₃₀ αβ / βα	C ₃₁ αβ ₂₂ S / 22(R+S)	C ₃₂ αβ ₂₂ S / 22(R+S)	三环萜	藿烷	四环萜	藿烷
煤岩	原样	0.37	0.32		4.88	0.56	0.51	0.17			/
	250	0.31	0.28		1.39	0.24	0.46	0.08			/
	300	0.17	0.14		1.25	0.36	0.38	0.08			/
	350	0.09	0.08		1.17	0.42	0.35	0.07			/
	400	0.48	0.27		7.42	0.48	0.58	0.67			/
	450	0.36	0.40		8.27	0.53	0.56	0.43			/
	500	1.20	0.42		8.54	0.55	0.62	0.25			/
壳质组	原样	0.02	0.03		1.60	0.21	0.18	0.01			0.04
	250	0.03	0.04		1.53	0.27	0.21	0.02			0.05
	300	0.07	0.06		1.36	0.31	0.19	0.02			0.04
	350	0.04	0.09		1.26	0.40	0.32	0.06			0.08
	400	0.50	0.15		2.82	0.54	0.62	0.60			0.26
	450	0.11	0.02		1.11	0.43	0.45	0.05			0.13
	500	0.60	0.23		5.2	0.45	0.54	0.09			0.05
550	1.06	0.46		9.2	0.50	0.63	0.13			0.00	

3.2 壳质组三环(四环)萜烷

在壳质组与其各温度点热模拟样中均检测出了三环二萜烷和四环二萜烷系列化合物(图 2)。在 500℃以前, 四环二萜烷系列化合物相对丰度大于同温度点三环二萜烷相对丰度。煤岩及其热模拟样中仅 350℃样中检测出较明显的四环二萜烷, 其余各样中因其相对丰度低, 不易检测出。可见煤岩壳质组显微组分中富集了四环二萜烷。Philip 等^[10]认为这类化合物从结构上与藿烷有关, 质谱基峰为 m/z 191 的三环二萜烷有两种来源: a 五环萜烷前身物在地质成熟过程中热催化降解。b 在早期成岩阶段藿烷类因微生物作用而开环, 而后又因地球化学还原作用而变成相应的烷烃。从原煤岩 ($R_o = 0.40\%$) 异常高 $C_{29-5\alpha} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ 值 (0.59) 和较丰富的苯并藿烷检出均支持该煤岩成岩早期微生物发育。图 3 为壳质组 Σ 四环二萜 / Σ 藿烷、 Σ 三环二萜 / Σ 藿烷与热模拟温度关系图, Σ 四环二萜 / Σ 藿烷变化趋势与 Σ 三环二萜 / Σ 藿烷的变化趋势基本一致。在 350℃以前, 四环二萜烷相对丰度随温度上升略有升高趋势; 400℃因生烃高峰期出现^[19], 四环二萜烷的相对丰度增高; 之后随温度的递增反而呈迅速降低趋势, 这种变化表明并非热作用能量越高四环二萜烷相对丰度就越高。

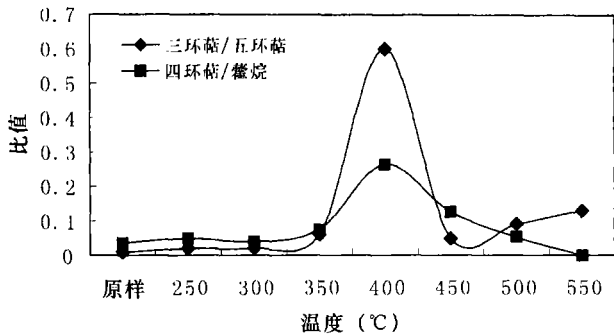


图 2 壳质组 Σ 三环萜 / Σ 藿烷、 Σ 四环萜 / Σ 藿烷与热模拟温度关系图

Fig. 2 Σ Tricyclic terpane / Σ Hopane and Σ tetracyclic terpane / Σ Hopane vs. pyrolysis temperatures for soluble organic matters from original exinite and its pyrolysis residues

3.3 煤岩藿烷(五环萜)系列

本次研究的样品中均检测出丰富的藿烷系列化合物(表 1)。碳数分布一般在 $C_{27} \sim C_{33}$ 。煤岩及其热模拟样的主峰均为 $C_{30} \alpha\beta$ -藿烷。图 4 为煤岩与壳质组 T_s / I_m 比值与热模拟温度关系图。从图 4 可知,

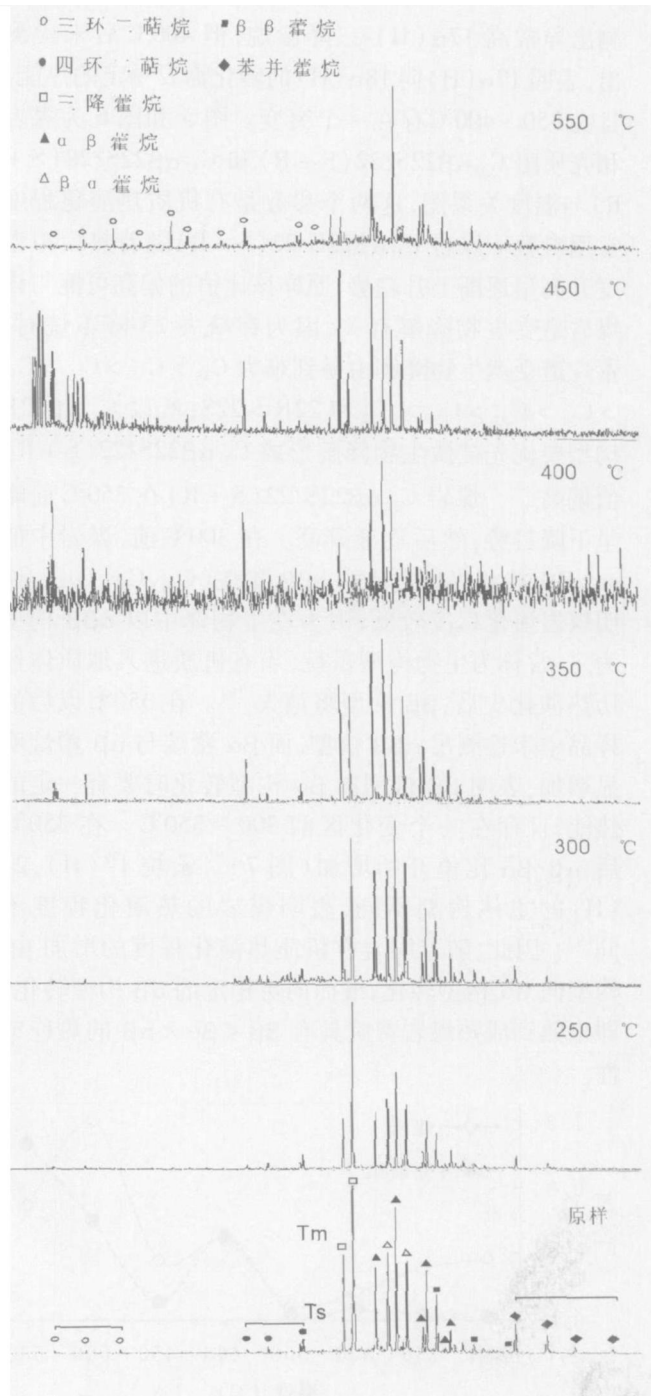


图 3 壳质组萜烷系列化合物质量图谱

Fig. 3 Mass chromatograms ($m/z = 191$) of saturated hydrocarbons from the extracts of original exinite sample and its pyrolysis residues in closed system isothermal experiments

在 350℃以前随模拟温度的逐渐升高, 煤岩 T_s / I_m 值呈下降趋势。350℃以后, 随温度升高 T_s / I_m 值呈波浪式上升趋势; 在 400℃和 500℃时 T_s / I_m 比值出现高值。在原始煤岩、250℃、300℃和 350℃样品中检

测出异常高 $17\alpha(H)$ -三降藿烷, 但 400°C 后未检测出, 表明 $17\alpha(H)$ 向 $18\alpha(H)$ 的转化需要一定的热能, 且在 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 存在一个突变。图 5 和图 6 为煤岩和壳质组 $C_{31}\alpha\beta 22S/22(S+R)$ 和 $C_{32}\alpha\beta 22S/22(S+R)$ 与温度关系图, 这两个参数是有机质热演化程度常用参数。煤岩 $C_{31}\alpha\beta 22S/22(S+R)$ 随着热模拟温度升高呈逐渐上升趋势, 原样该比值的偏高可能与该煤岩遭受生物降解有关, 因为在缺失 25 降藿烷时, 藿烷遭受微生物降解由易到难为 $C_{35} > C_{34} > C_{33} > C_{32} > C_{31} > C_{30} > C_{29} > C_{27}$ 和 $22R > 22S$ 所以 $C_{31}\alpha\beta 22R$ 构型要优先被微生物降解形成 $C_{31}\alpha\beta 22S/22(S+R)$ 值偏高^[9]。煤岩 $C_{32}\alpha\beta 22S/22(S+R)$ 在 350°C 前略呈下降趋势, 然后逐渐升高。在 300°C 前, 煤岩中的 $m/z 191$ 检测出异常高的 $\alpha\beta\beta$ 藿烷 (C_{30}, C_{31}, C_{32}), 说明煤岩演化程度较低; 因为在生物体中以 $\alpha\beta\beta$ 构型为主, 常称为生物构型藿烷, 当有机质进入地质体经历热演化史后, $\beta\beta$ 构型将消失^[10]。在 350°C 以后的样品中未检测出 $\alpha\beta\beta$ 构型, 而 $\beta\alpha$ 藿烷与 $\alpha\beta$ 藿烷明显增加, 表明 $\beta\beta$ 构型向 $\beta\alpha$ 构型转化时要有一定的热能, 且存在一个变化区间 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 。在 350°C 后, $\alpha\beta/\beta\alpha$ 比值开始增加 (图 7)。藿烷 $17(H), 21(H)$ 的主体构型不同, 表明煤岩的热演化程度不同^[9]。因此, 随着煤岩有机质热演化程度的增加 $\beta\beta$ 构型向 $\beta\alpha$ 构型转化, 继而向更稳定的 $\alpha\beta$ 构型转化, 即未熟到成熟煤岩藿烷具有 $\beta\beta < \beta\alpha < \alpha\beta$ 的热稳定性。

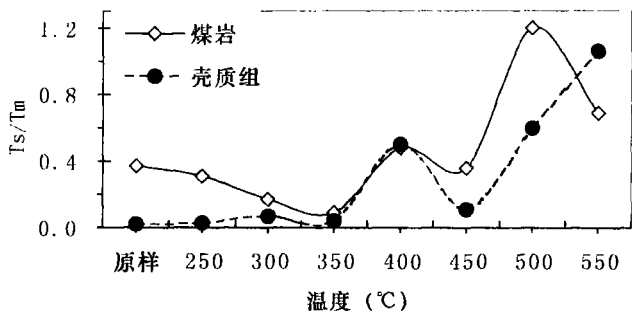


图 4 煤岩和壳质组 T_s/T_m 与热模拟温度关系图
Fig 4 T_s/T_m vs pyrolysis temperatures for soluble organic matters from coal and exinite samples

3.4 壳质组藿烷 (五环藿烷) 系列

壳质组原样、 250°C 和 300°C 样品 $m/z 191$ 质量色谱图的高碳数区间 (C_{32} -藿烷之后) 检测出明显的 $C_{32}\sim C_{34}$ 苯并藿烷系列化合物 ($M=432, 446$ 和 460) (图 3), 它们被认为是细菌成因^[10], 进一步表明该煤岩遭

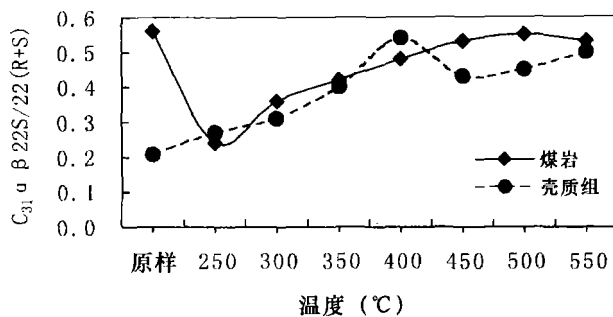


图 5 煤岩和壳质组藿烷 $C_{31}\alpha\beta 22S/22(S+R)$ 与热模拟温度关系图

Fig 5 $\alpha\beta 22S/22(S+R) - C_{31}$ hopanes vs pyrolysis temperatures for soluble organic matters from coal and exinite samples

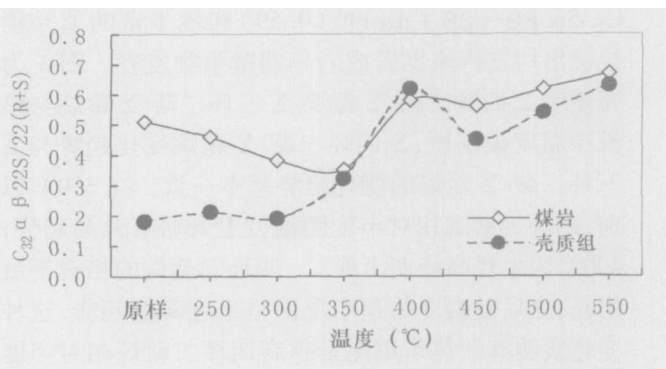


图 6 煤岩和壳质组藿烷 $C_{32}\alpha\beta 22S/22(S+R)$ 与热模拟温度关系图

Fig 6 $\alpha\beta 22S/22(S+R) - C_{32}$ hopanes vs pyrolysis temperatures for soluble organic matters from coal and exinite samples

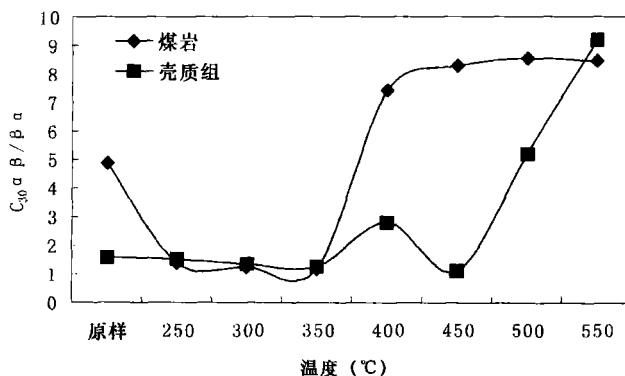


图 7 煤岩和壳质组藿烷 $C_{30}\alpha\beta/\beta\alpha$ 与热模拟温度关系图

Fig 7 $\alpha\beta/\beta\alpha - C_{30}$ hopanes vs pyrolysis temperatures for soluble organic matters from coal and exinite samples

受微生物降解。壳质组的各温度点样品中以 $17\beta(H)$ 和 $C_{29}\beta\alpha$ -藿烷相对丰度异常高为特征, 且在大部分样中成为主峰, 说明壳质组的热演化具有迟豫效

应, 这与其液态烃产率一致相^[19]。在 350℃以前, 随模拟温度的逐渐升高壳质组 T_{S}/I_{m} 值基本保持不变。之后, 随温度升高壳质组 T_{S}/I_{m} 值呈上升趋势。400℃时高 T_{S}/I_{m} 比值与煤岩和壳质组都出现生烃高峰有关。壳质组各温度点的 $C_{31}\alpha\beta/2S/2(S+R)$ 比值与温度亦呈正相关性, 400℃的突变可能与壳质组在此时大量生烃有关。 $C_{31}\alpha\beta/2S/2(S+R)$ 比值基本处于相应温度点煤岩下方也表明壳质组有机质在煤岩各显微组分中具热演化迟豫效应。除 400℃外, 壳质组的 $C_{32}\alpha\beta/2S/2(S+R)$ 比值与温度呈正相关性。

4 结论

煤岩和壳质组的三环(四环)萜烷与藿烷系列热模拟样研究表明: 三环萜烷以低丰度、窄碳数($C_{19} \sim C_{26}$)检出为特征, 是陆源母质和淡—微咸水环境的反映。基峰为 m/z 191 的四环萜烷和苯并藿烷的检测出表明, 该煤岩古环境微生物发育。藿烷 C_{31} 和 $C_{32}\alpha\beta/2S/2(S+R)$ 随着热模拟温度升高呈增加趋势, 表明该地球化学参数是较好的热成熟度指标; $\alpha\beta\beta$ 藿烷可以反映煤岩演化程度且 $\beta\beta$ 构型向 $\beta\alpha$ 构型转化时需要一定能量; 在未熟到成熟煤岩热演化过程中, 藿烷具有 $\beta\beta < \beta\alpha < \alpha\beta$ 的热稳定性。 T_{S}/I_{m} 值在煤岩进入成熟门限后(热模拟 $> 350^\circ\text{C}$)与热演化程度成正相关, 但在低演化阶段(热模拟温度 $< 250^\circ\text{C}$)有异常与生物降解有关。壳质组萜烷系列化合物的地球化学参数表明壳质组热演化史比煤岩有迟豫效应。

参考文献 (References)

- Ounisson G, Albrecht B, Rohmer M. The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Applied Chemistry* 1979, 51: 709~729
- Aquino Neto F R, Trendel J M, Restle A, et al. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: Bjørøy M, et al. ed. *Advances in Organic Geochemistry 1981*. New York: Wiley and Sons, 1983, 659~667
- Mokhomani J M, Lee C Y, Carson R M K, Young D G, et al. Rearranged hopenes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1991, 55: 3333~3353
- Seifert W K, Mokhomani J M. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In: Douglas A G, Maxwell J R, ed. *Advances in Organic Geochemistry 1979*. Oxford: Pergamon Press, 1980, 229~237
- Seifert W K, Mokhomani J M. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1981, 45: 783~794
- Aquino Neto F R, Trigués J, Azevedo D A, et al. Organic Geochemistry of Geographically Unrelated Tasmanites. 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, 189
- Volkmann J K, Banks M R, Denwer K, et al. Biomarker composition and depositional setting of Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia. 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, 168
- Azevedo D A, Aquino Neto F R, Simoneit B R T, et al. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian Tasmanite. *Organic Geochemistry* 1992, 18: 9~16
- Peters K E, Moldovan J M. *Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Inc, 1993, 236
- Philp R P. *Fossil Fuel Biomarkers*. Elsevier, 1985, 294
- 黄第藩, 秦匡宗, 王铁冠, 等. 煤成油的形成和成烃机理. 北京: 石油工业出版社, 1995, 425 [Huang Difan, Qin Kuangzong, Wang Tieguan, et al. *Oil from Coal: Formation and Mechanism*. Beijing: Petroleum Industry Press, 1995, 425]
- Rohmer M, Bissert R, Neunlist S. The hopanoids: prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils. In: Moldovan J M, Albrecht B, Philp R P, eds. *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Englewood Cliffs, Nj: Prentice Hall, 1992, 1~17
- 王春江, 罗斌杰, 郑国东, 等. 吐鲁番盆地原油地球化学特征及成因. *沉积学报*, 1993, 11: 72~81 [Wang Chunjiang, Luo Binjie, Zheng Guodong, et al. Organic geochemical characteristics and genesis of crude oils from the Turpan Basin, China. *Acta Sedimentologica Sinica* 1993, 11: 72~81]
- 程克明, 赵长毅, 苏爱国, 等. 吐哈盆地煤成油气的地质地球化学研究. *勘探家*, 1997, 2: 5~10 [Cheng Keming, Zhao Changyi, Su Aiguo, et al. A study of geological and geochemical conditions for coal-derived oil and gas formation in Turpan-Hami Basin. *Petroleum Explorationist* 1997, 2: 5~10].
- 段毅, 周世新. 塔里木盆地石炭系烃源岩热模拟实验研究 II. 生物标志化合物的组成和演化. *石油与天然气地质*, 2001, 22: 13~16 [Duan Yi, Zhou Shixin. Study on thermal simulation of Carboniferous source rocks in Tarim basin: composition and evolution of biomarkers. *Oil & Gas Geology* 2001, 22: 13~16]
- 吉利明, 郑建京, 孟仟祥. 松花粉热降解甾族分之生物标志化合物及其热演化特征. *沉积学报*, 2005, 23: 175~182 [Ji Liming, Zheng Jianjing, Meng Qianxiang. Characteristics and thermal evolution of the steroid biomarkers from pyrolysis of Pine Pollens. *Acta Sedimentologica Sinica* 2005, 23: 175~182]
- 郑建京, 温德顺, 孟仟祥, 等. 煤系烃源岩热模拟演化过程的地球化学参数特征—以准噶尔盆地侏罗系煤系烃源岩为例. *天然气地球科学*, 2003, 14: 134~139 [Zheng Jianjing, Wen Deshun, Meng Qianxiang, et al. Characteristic of geochemical parameters of coal measures source rock in the thermal simulation experiment. *Natural Gas Geoscience* 2003, 14: 134~139]
- 刘全有, 刘文汇, 秦胜飞, 等. 煤岩及其显微组分热模拟成气特征. *石油实验地质*, 2002, 24: 49~53 [Liu Quanyou, Liu Wenhui, Qin Shengfei, et al. The characteristic study of generating gas of coal

rocks and its macerals in thermal simulation. *Experimental Petroleum Geology*, 2002, 24: 49~53]

19 刘全有, 刘文汇, 宋岩, 等. 塔里木盆地煤岩显微组分热模拟实验中液态烃特征研究. *天然气地球科学*, 2004, 15: 97~101 [Liu

Quanyou, Liu Wenhui, Song Yan, *et al*. Characteristics of liquid hydrocarbon for Tarim coal and its macerals in thermal pyrolysis experiments. *Natural Gas Geosciences*, 2004, 15: 97~101]

Organic Geochemistry of Terpanes in Saturated Hydrocarbons from Coal and Exinite in Pyrolysis Under Closed System

LIU Quanyou¹ LIU Wenhui² MENG Qianxiang³

(1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development PetroChina Beijing 100083

2. Exploration & Production Research Institute SINOPEC Beijing 100083

3. Institute of Geology and Geophysics Chinese Academy of Sciences Lanzhou 730000)

Abstract According to the GC-MS analysis of soluble organic matters extracted from coal and exinite heated in closed system pyrolysis, one characteristic feature of all samples is the relative low abundance of tricyclic diterpanes in saturated hydrocarbon fractions with the detection in the C₁₉ to C₂₆ range. The tricyclic diterpanes and its homologues are derived from the cleavage and release of their precursors in coal framework. The positive linear correlation between 22S/22(S+R) ratios of C₃₁-C₃₂ αβ hopanes and pyrolysis temperatures indicates that they would be used as the thermal maturity parameters. The detection of αββ hopanes in saturated hydrocarbons infers the low maturity of coal samples and the energy for conversion of 17β(H), 21β(H)-homohopanes to 17β(H), 21α(H). During the thermal evolution of coal rock from low to high maturity, the thermal stability of hopanes is as follows: ββ < βα < αβ. The time of hydrocarbon generation from exinite is later than coal according to the geochemical parameter of hopanes, such as occurrence of 17β(H) trisnorhopane and C₂₉βα-hopanes as peak carbon, C₃₁ αβ 22S/22(S+R) index.

Key words coal rock, exinite, thermal pyrolysis, terpanes