

# 孢粉生烃热模拟试验研究

## I: 烃的产率与性质<sup>①</sup>

王开发 李宜垠

(同济大学海洋地质系)

张惠之

(中国科学院地球化学研究所广州分部)

**提要** 本文用三种有代表性的现代孢粉进行热模拟实验。实验结果表明孢粉是一种良好的油气生成母质。被子植物花粉生烃能力优于蕨类孢子。同一门类孢粉以个体大、纹饰发育、外壁厚种类生烃能力好。孢粉素是孢粉热解生烃的主要成分。

**关键词** 孢粉 热模拟 烃产率

**第一作者简介** 王开发 男 57岁 教授 孢粉学

近年来国际上不少学者从孢粉壁的化学成份分析和孢粉热演化模拟试验来研究孢粉与油气形成的关系。Brooks, J.等(1972)研究得出单细胞藻类,细菌和高等植物的孢粉壁都含有孢粉素,而孢粉素的化学成份和干酪根相似,它是干酪根的重要组份。Brooks, J.(1981); Combaz, A.(1971)等曾对现代孢粉和化石进行热模拟演化试验,而最后获得烃类化合物。我国近年来也有一些学者对孢粉热解生油进行某些试验(王开发等,1983;1989;高瑞祺,1986;赵传本,1986<sup>②</sup>;殷沫等,1986<sup>③</sup>),但缺乏系统而全面的工作。本文以三种在地质体中较有代表性的孢粉样品进行不同温度级的热模拟试验,以研究孢粉生烃的产率和组成。

### 一、材料和方法

高等植物从形态特征分为乔木、灌木和草本三大类。笔者选用了青栲 *Castanopsis hystrix* A (乔木)、木芙蓉 *Hibiscus mutabilis* L (灌木)、(以上两类孢粉属被子植物)和长尾复叶蕨 *Arachriodes simplicior* (Makino) Ohwi (草本)使之具有代表性。

为了讨论方便,以C系列代表青栲花粉各温度级试样,H系列代表木芙蓉各温度级试样,A系列代表长尾复叶蕨各温度级试样。

<sup>①</sup>本文系中国科学院有机地球化学国家重点实验室课题,编号:OGL-87-28

<sup>②</sup>赵传本,1986,现代花粉热模拟试验与孢粉生油。

<sup>③</sup>殷沫、曹庆英、洪志华,1986,现代化孢粉热模拟研究。

为了对比,把青栲花粉分为除去内含物(K系列代表)和含内含物(C系列)两种样品,分别进行模拟试验。H系列和A系列样品均含内含物。

供试验的孢粉,每样分为五份,分别装入玻璃试管,抽真空密封后,置于马弗炉内,由常温→200℃→250℃→300℃→400℃→500℃持续升温,升温速率6℃/min,当加热至某一选定温度点时恒温4小时后取出,即为该温度级的热模拟孢粉试样。

热模拟后的气体产物用SC-4型气相色谱仪进行成份分析,固体产物采用索氏抽提法抽提,抽提剂用重蒸二氯甲烷,抽提48小时,加入少量治性铜片脱硫。抽提物静置24小时沉淀沥青质,然后用柱色谱法进行族组份分离。填充柱的吸附剂选用活化硅胶和氧化铝,硅胶活化温度150℃,活化时间4小时。氧化铝在450℃活化5小时。

## 二、结果与讨论

### 1. 孢粉生油产率和组成

三种孢粉原样均有氯仿沥青“A”抽提物(表1)。这表明孢粉本身就含有的类脂化合物和原生烃类,在沉积和成岩作用阶段,孢粉类脂化合物和原生烃类抗微生物分解能力较强,尤其是孢粉外壁外层的主要成份——孢粉素的抗微生物分解能力最强。在不同沉积环境和成岩作用阶段,孢粉内含有的类脂化合物和原生烃类较易于保存并发生各种地球化学变化而演化成石油烃和富含类脂物的不溶缩聚物——干酪根。因此,地层中的孢粉对形成油气母质的贡献是不小的。

三种孢粉原始样品中,以被子植物的H系列样品抽提物产率最高,总烃产率达90.2mg/gC<sub>org</sub>(表1)。

随着热解温度的升高,三种孢粉热模拟样品的氯仿抽提物产率都随之增加,大量生烃的温度区间是300—400℃,并在400℃达到最大值。而后随温度升高而降低。可见在本实验中,300—400℃是孢粉热解生油的成熟期。这与其他模拟实验中未成熟生油岩的模拟成熟温度在250—300℃左右不相同,其原因可能是本实验在各模拟温度点恒温时间较短造成的。

在生烃高峰期(400℃),三种孢粉的氯仿抽提物产率最高,其值是各自原始样品的几倍至廿倍以上(表1)。同时总烃产率也达到最大值,其值是各自原始样品的二倍至三十倍以上。H—400℃抽提物产率最大,达36.4%,总烃产率达170mg/gC<sub>org</sub>。这表时,孢粉热演化生烃的潜力很大,对油气形成的贡献不可小视。

实验结果表明,三种孢粉的生油潜力并不相同,两种被子植物花粉(C系列和H系列)的抽提物产率较为接近,且数倍于蕨类植物孢子(A系列)的抽提物产率。由此可见,被子植物孢粉生油能力大大优于蕨类植物孢子。

把两种被子植物孢粉样品的抽提物产率和总烃产率作比较,可见H系列的生烃能力明显大于C系列。这是由于H系列花粉个体大,纹饰发育,外壁厚。由此推断,同一门类的孢粉,个体大、纹饰发育、外壁厚的种类,其产烃量一般较高。而不同门类的孢粉则不能以个体大小、外壁厚薄来判断烃产量。因为C系列样品的个体比A系列的小,但C系列的烃产量却比A系列高。

三种孢粉样品族组成中均以沥青质含量为主(表1)。尤其是被子植物花粉的沥青质产率相当高(400℃时均达到540mg/gC<sub>org</sub>以上)。相同演化阶段沥青质的产烃潜力优于干酪

根 (黄第藩, 1987)。基于本实验条件在各选定温度点恒温时间较短, 由此推测, 在沥青质的后续演化中, 还有相当的生烃潜力。

表 1 三种孢粉抽提物产率和族组成含量

Table 1 Extracts potential and components of three types of sporopollen.

样品号	抽提物产率 (%)	烷烃 (%)	芳烃 (%)	非烃 (%)	沥青质 (%)	总烃 mg/gCorg
C—原样	1.4	7	2	4.5	4.5	3.01
C—200℃	8.4	1	1	21	77	4.01
C—250℃	25	0.6	0.3	6	93	5.37
C—300℃	28.3	0.2	0.3	3	97	3.39
C—400℃	35	5	7	23	65	100
C—500℃	18.1	0.2	0.6	0.2	99	3.46
H—原样	11	31	4	55	10	90.2
H—200℃	29	8	7	33	52	112
H—250℃	32	8	4	18	70	89.9
H—300℃	35.2	9	11	14	66	165
H—400℃	36.4	14	6	8	73	170
H—500℃	12.2	0.7	3.6	2.1	93.6	12.3
A—原样	3	6	2	55	37	5.31
A—200℃	5.3	3	1	37	59	4.65
A—250℃	6	3	5	22	70	10.6
A—300℃	6.4	8	18	20	54	36.7
A—400℃	6.8	12	32	20	37	66.1
A—500℃	1.4	6	12	18	65	5.58

## 2. 孢粉热解产气率和组成

表 2 是三种孢粉样品热解产气率和气体成份。从表 2 数据可见:

三种孢粉样品在热演化过程中均有气体产出, 产率随热演化温度升高而增加, 500℃ (高成熟—过成熟阶段) 时气体产率达 220m<sup>3</sup>/t 以上, 烃气产率最高达 170m<sup>3</sup>/t。

从低演化阶段到高演化阶段 (200℃—500℃), 产气组分的非烃气 (主要是 CO<sub>2</sub> 气) 含量逐渐降低, 烃气含量逐渐上升。500℃ 时, 产气均以烃气成份为主 (>70%), 而烃气中又以甲烷气为主。这个演化规律, 与干酪根热解成气的规律是一致的<sup>1</sup>。

把三种孢粉热解气的酸烷比 ( $CO_2 / \sum C_1-C_5$ )、干燥系数 ( $C_1 / \sum C_2-C_5$ ) 和正异构比值 ( $nC_4 / iC_4$ ) 作比较 (见表 3), 可见随演化程度加深, 气体的酸烷比和正异构比值逐渐降低, 而干燥系数逐渐增大, 这与一般干酪根热解产气的规律相似 (傅家谟等, 1990)。

但是, 被子植物花粉与蕨类植物孢子热解气的三项指标明显有差异, 即酸烷比和干燥系数的二项指标, A 系列 (蕨类孢子) 大于 C 系列和 H 系列 (被子植物花粉), 而正异构比值则是 C 系列和 H 系列大于 A 系列。这与样品产烃能力大小有关。C 系列和 A 系列产烃

<sup>1</sup> 王涵云、杨天宇, 1982, 未成熟干酪根热解成气实验报告。

表2 孢粉热解产生率和气体成份

Table 2 Generation potentials and components of gas from sporopollen in the course of thermal transformation.

样品	总产气率 ml/g	烃气产率 ml/g	组分 (v/v) (%)			
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	非烃气
C—200℃	—	—	微	>0.18	>35.7	—
C—250℃	—	—	微	>0.46	>63.7	—
C—300℃	56.2	1.43	0.90	1.7	81.5	97.1
C—400℃	82.0	33.3	20.6	20.4	43.7	58.5
C—500℃	224	170	59.7	16.4	7.97	22.9
H—200℃	66.3	0.06	0.041	0.055	89.8	99.8
H—250℃	84.5	0.34	0.208	0.195	89.3	99.5
H—300℃	86.8	2.47	1.80	1.15	82.1	97.0
H—400℃	137	47.6	20.9	14.6	56.0	63.8
H—500℃	233	154	50.2	16.5	20.8	32.5
A—200℃	—	—	微	>0.03	>28	>99
A—250℃	—	—	微	—	>0.7	>99
A—300℃	79.2	0.5	0.14	0.590	84.2	99.2
A—400℃	126	36.9	22.2	7.64	54.1	69.8
A—500℃	229	114	42.0	7.80	32.2	50.1
K—200℃	—	—	微	>0.01	>2	—
K—250℃	—	—	—	>0.15	>4.3	—
K—300℃	—	—	微	>0.28	>18	—
K—400℃	—	—	>8.4	>25.0	>24	—
K—500℃	28.0	16.0	50.2	6.72	8.52	42.2

表3 三种孢粉热解气的气体指标

Table 3 Indexes of gas generated in the course of thermal transformation from three types of sporopollen.

样品	酸烷比 (CO <sub>2</sub> /∑C <sub>1-5</sub> )	干燥系数 C <sub>1</sub> /∑C <sub>1-5</sub>	正异构比值 nC <sub>4</sub> /iC <sub>4</sub>
C—300℃	30	0.353	8.98
C—400℃	1.07	0.502	1.34
C—500℃	0.104	0.782	0.174
H—300℃	27.4	0.60	1.24
H—400℃	1.56	0.58	2.55
H—500℃	0.311	0.750	0.118
A—300℃	115	0.191	0.480
A—400℃	1.81	0.745	1.80
A—500℃	0.646	0.843	0.093

值则是 C 系列和 H 系列大于 A 系列。这与样品产烃能力大小有关。C 系列和 A 系列产烃能力高 (表 1), 其热解气的正异构比值高, 而酸烷比和干燥系数低; A 系列产烃能力低, 则其热解气的酸烷比和干燥系数较高, 而正异构比值较低。

由于本实验条件采用较短的恒温条件, 三种孢粉样品在 500℃ 热解时仍处于产湿气阶段, 尚未进入干气阶段。可以推断, 当热演化程度进一步加深时, 样品的产烃气能力会比本实验的结果更高。

### 3. 孢粉与油气生成的关系

孢粉是油气生成的母质。孢粉由外壁、内壁和内含物组成, 内含物主要是原生质, 由碳水化合物、蛋白质、氨基酸、脂肪、维生素、矿物元素等多种化合物组成; 内壁由纤维素组成, 外壁为孢粉素。孢粉素是一种极为稳定的物质, 为类胡萝卜或类胡萝卜素脂的氧化共聚物组成, 已被研究证实为干酪根物质。据日本石渡良志研究, 上述组份可由下列不同方式合成干酪根 (图 1)。

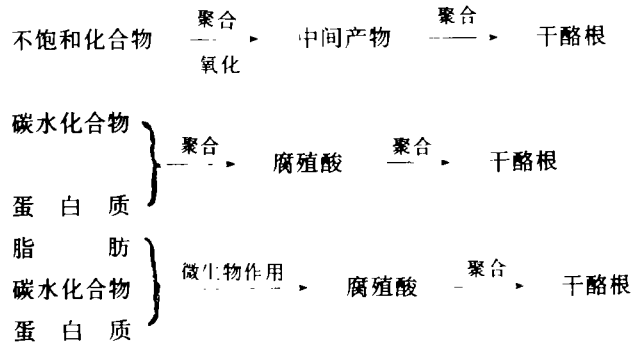


图 1 孢粉物质演化为干酪根示意<sup>1</sup>

Fig. 1 Evolution mode from sporopollen matter to kerogen.

而干酪根是油气生成的母质。本实验证实, 孢粉产油气能力较高。被子植物花粉, 最高产油率达 170mgHC / g<sub>C<sub>org</sub></sub> 以上, 最高产烃气率达 170m<sup>3</sup> / t 以上; 蕨类孢子最高产油率达 66.1mgHC / g<sub>C<sub>org</sub></sub> 以上, 最高产烃气率达 114m<sup>3</sup> / T 以上。

孢粉虽小, 但植物产生孢粉的数量巨大, 一株大麻产五亿粒花粉, 一棵山毛榉能散发 204.5 亿粒花粉。D.Erdtman (1978) 估计法国南部松林每年产花粉 5000 吨。我国舟山林科所实地调查, 舟山地区黑松树, 每年可产花粉 3000 多吨。苏联戈尔什科娃 (Горшкова, 1970) 研究得出, 波罗的海沉积物的有机物中孢粉约占 20%。可见花粉数量之巨大, 提供油气形成的原始物质是完全可能的。

三种孢粉热模拟产油气的实验结果与大庆油田徐振泰等人 (1981) 用未成熟干酪根 (II 型腐泥干酪根) 在 100—600℃ 温度模拟生成油气的结果基本相同。孢粉受热演化产生油气, 实质上就是干酪根热演化生成油气的过程。孢粉确是良好的油气生成母质。

<sup>1</sup>引自朱家祥等, 1987, 石油有机地球化学, 同济大学海洋地质系教本。

### 三、结 论

1. 热模拟试验是研究孢粉生成油气的重要而有效的方法。
2. 孢粉是良好的生油母质。植物孢粉数量巨大，完全可能提供可观的油气生成母质。
3. 被子植物花粉的油气生成能力大于蕨类孢子。蕨类孢子最高产油率达  $66.1\text{mgHC} / \text{g}_{\text{Corg}}$  以上，产烃气率达  $114\text{m}^3 / \text{t}$  以上；被子植物花粉最高产油率可达  $170\text{mgHC} / \text{g}_{\text{Corg}}$  以上，产烃气率最高可达  $170\text{m}^3 / \text{t}$  以上。
4. 同一门类孢粉，以个体大，纹饰发育、外壁厚种类油气生成能力好。
5. 三种孢粉热解样品抽提物均以沥青质含量为主。这是孢粉生油的特征。

### 参 考 文 献

- (1) 傅家谟、刘德汉、盛国英, 1990, 煤成烃地球化学, 科学出版社。
- (2) 戈尔什科娃, 1970, 石化有机质和石油 (沉积矿床有机地化译文集, 1984), 科学出版社。
- (3) 高瑞祺, 1986, 一种松树花粉的地球化学特征, 石油地质进展丛书—1, 有机地球化学和陆相生油, 中国石油学会石油地质委员会编, 石油工业出版社。
- (4) 黄第藩, 1987, 未成熟石油成因的初步研究, 中国科学院兰州地质研究所生物、气体地球化学开放研究实验室所报 (1987), 甘肃科学技术出版社。
- (5) 王开发、吴国、阎家林, 1983, 地球化学, 第4期, 380—387页。
- (6) 王开发、吴国、, 1989, 中国东部第三系含油盆地的孢粉相与孢粉颜色研究, 贵州人民出版社。
- (7) 徐振泰, 1981, 石油学报增刊, 25—31页。
- (8) Brooks, J., 1981, 沉积有机质的成熟度作用与石油勘探综述, 1987, 有机质成熟作用研究与矿物燃料勘探, 石油工业出版社。
- (9) Erdtman, D., 1978, 孢粉学手册, 科学出版社, pp118—167。
- (10) Brooks, J and G Shaw., 1972, Geochemistry of sporopollenin Chemical Geology, Vol 10, No.1, pp.69—87.
- (11) Brooks, J., 1981, Organic maturation studies and fossil fuel exploration Academic Press.
- (12) Combaz, A., 1971, Thermal degeration of sporopollenin and genesis of hydrocarbons. In: Sporopollenin Academic Press, London.

# Preliminary Study of the Thermal Simulation of Spora and Pollen I: Generation Rate and Property of Hydrocarbons

Wang Kaifa    Li Yiyin

(Department of Oceanogeology, Tongji University)

Zhang Huizhi

(Guangzhou Branch of Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences)

## Abstract

Thermal transformation of three types of spora and pollen has been conducted to evaluate their generation potential of hydrocarbons.

Experimental results show that the spora and pollen are source of oil and gas generation. Highest oil and gas generating rate of angiosperm pollen are  $170\text{mgHC} / \text{g } C_{\text{org}}$  and  $150\text{ml} / \text{g } C_{\text{org}}$  respectively, and that of herb pteridopgyte spora are  $66.1\text{mgHC} / \text{g } C_{\text{org}}$  and  $11.4\text{ml} / \text{g}$ .

$300^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$  are maturational period of hydrocarbon generation of spora and pollen. The thermal degradation of sporopollenin is the major origin of hydrocarbons generation.

Angiosperm pollen is better than herb pteridophte spora in portential of hydrocarbon generation. For same kind of pollen the larger the size of pollen, the better the veins grow, the thicker the outer wall is, the better the generation potential of hydrocarbons.

The contain of asphalt of generated by the three types of sporopollen in thermal degradation is higher.