

二环倍半萜烷生成演化的热模拟

夏燕青 罗斌杰

(中国科学院兰州地质研究所)

提 要 用热模拟实验和 GC-MS 技术研究了南宁盆地木质褐煤不同热解阶段产物中二环倍半萜烷的分布和演化特征。样品中含有 C₁₅-C₁₆ 补身烷和高补身烷系列化合物,共检出七个谱峰。模拟实验设置了十个温度点,两个实验系列,根据 C₁₅-C₁₆ 之间相对峰度变化,讨论了这些化合物的形成阶段和热稳定性的保存阶段,研究了分布特征和热演化的相关性,以及 DHR 值(补身烷与高补身烷的比值)等五个参数在判别热演化阶段和成熟作用研究中的地球化学意义。

关键词 二环倍半萜烷 补身烷 高补身烷 木质褐煤 热模拟

第一作者简介 夏燕青 男 31岁 博士 有机地球化学

以异戊二烯的碳路为单位首尾相联,形成的 15 个碳原子的二环化合物为二环倍半萜,主要是 C₁₅ 补身烷,一般也把 C₁₆ 高补身烷归入讨论。二环倍半萜广泛分布于古代不同沉积环境形成的煤、沉积岩和原油中,现代海洋和湖泊沉积物中也存在。关于二环倍半萜烷在研究沉积环境的指相意义和热演化中作为地化指标的研究已有报导,但仍被认为是研究的薄弱环节。由于自然界中一些参数存在有多因素的影响,我们用实验模拟的方法来研究在热演化单因子作用下,二环倍半萜烷的形成阶段和保存的热稳定性,以及一些参数的变化机理。

为了便于了解不同温度阶段下,有机质热解中二环倍半萜烷的热稳定性和形成演化特征,实验中安排了两个系列。

1 样品及实验条件

样品: 南宁盆地第三系木质褐煤,粉碎至 120 目。

样品为典型的木质褐煤,镜质体反射率 $R^0=0.32\%$,其煤岩显微组份:镜质体 87.1%,壳质组 2.0%,惰质组 2.0%,无机矿物 8.9%。

实验条件: 将样品称重后装入热釜,抽出空气,用氮气反复替换,以尽可能除去氧气,特别是氧气,最后充入氮气,用气焊封口。因此,实验热釜为全封闭的“金属安瓿瓶”。将“金属安瓿瓶”置于马福炉内加热,可避免出现许多热模拟研究者使用管式炉加热时,出现的那种温度不均匀引起的“液体转移效应”。

共选取十个温度点,其相应温度分别为 250℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃、650℃、700℃,样品在每个温度点恒温 72 小时。

加热实验分两组进行,第一组为连续加热,就是把原始样品称取十份,分别装入十个热釜中,在各对应的设置温度点上加热 72 小时,第一组的编号为 Y,如 Y250、Y300、Y350 等。第二组为同一样品分阶段加热,分阶段取出产物分析,就是把原始样品称重,先抽提出可溶有机物,再将抽提后的样品装入热釜,在 250℃ 条件下加热 72 小时,将其产出的气体定量收集,抽提出可溶物,之后将残渣再装入热釜中,在 300℃ 条件下加热 72 小时,定量收集气体、轻质油,抽提可溶物后,残渣再依次按设置的温度点逐步进行加热,一直加热至温度为 700℃ 为止。第二组的编号为 Z,如 Z250、Z300、Z350 等。

仪器:美国 HP5988A 型四极矩质谱仪与 HP5890A 型气相色谱仪联用仪,弹性石英毛细管柱(SE-54:50m×0.32mm)。气化室温度:300℃;EI 离子源;离子源温度:250℃;离子源电离能:70eV;载气:高纯氦气;气相色谱程序升温:80~200℃ 每分钟 5℃,200~300℃ 每分钟 3℃,恒温 15 分钟。

2 结果与讨论

在 123 质量色谱图上发现有二环倍半萜烷。经质谱鉴定与资料分析,明显地检出有 7 个化合物,其中 3 个分子式为 $C_{15}H_{28}$ (M208),4 个为 $C_{16}H_{30}$ (M222)(表 1)。

表 1 二环倍半萜烷鉴定表

Table 1 Identification of the bicyclic sesquiterpane compounds

峰号	分子式	分子量	基峰	名称
1	$C_{15}H_{28}$	208	193	五甲基全氢萘
2	$C_{15}H_{28}$	208	123	8β(H)补身烷
3	$C_{15}H_{28}$	208	123	五甲基全氢萘
4	$C_{16}H_{30}$	222	193	乙基,四甲基全氢萘
5	$C_{16}H_{30}$	222	193	乙基,四甲基全氢萘
6	$C_{16}H_{30}$	222	123	8β(H)高补身烷
7	$C_{16}H_{30}$	222	123	乙基,四甲基全氢萘

分析表明,在热模拟的不同温度阶段产物中,二环倍半萜烷的丰度,一般以补身烷,高补身烷和乙基,四甲基全氢萘最高,分布特征有很大差异,成有规律性的变化。

Y 系列的分布(图 1):

二环倍半萜烷为补身烷与高补身烷系列,Y300 样以前共有 7 个化合物峰,Y350 样有 4 个峰,Y400 样有 3 个峰,以后消失。在 Y250 及 Y300 样中,以 7 号峰(乙基,四甲基全氢萘)为主峰,在 Y350 及 Y400 样中,则以 6 号峰(8β(H)高补身烷)为主峰。五甲基全氢萘在整个热演化过程中始终下降,以原样中最高,350℃ 时即消失。乙基,四甲基全氢萘、高补身烷、五甲基全氢萘与补身烷的丰度,都是先随温度增升而不同程度地增高,之后又分别在不同的温度阶段后,随模拟温度的继续增高而下降,不同化合物其丰度由增加到减少的温度位置不

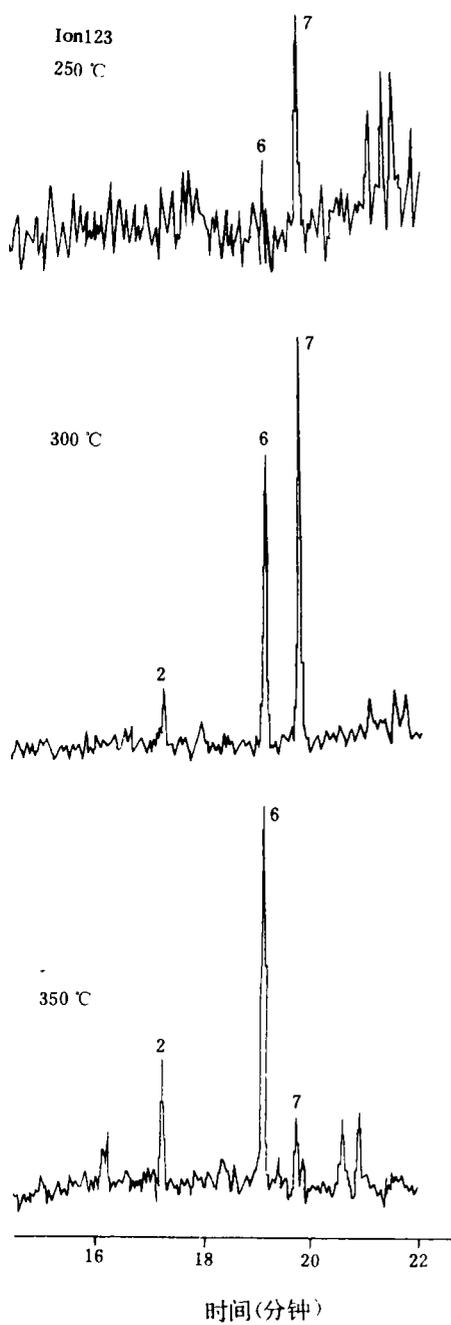


图1 Y系列实验烃的 m/z 123 质量色谱图
Fig. 1 m/z 123 chromatograms of Y series of the
pyrolysis hydrocarbons

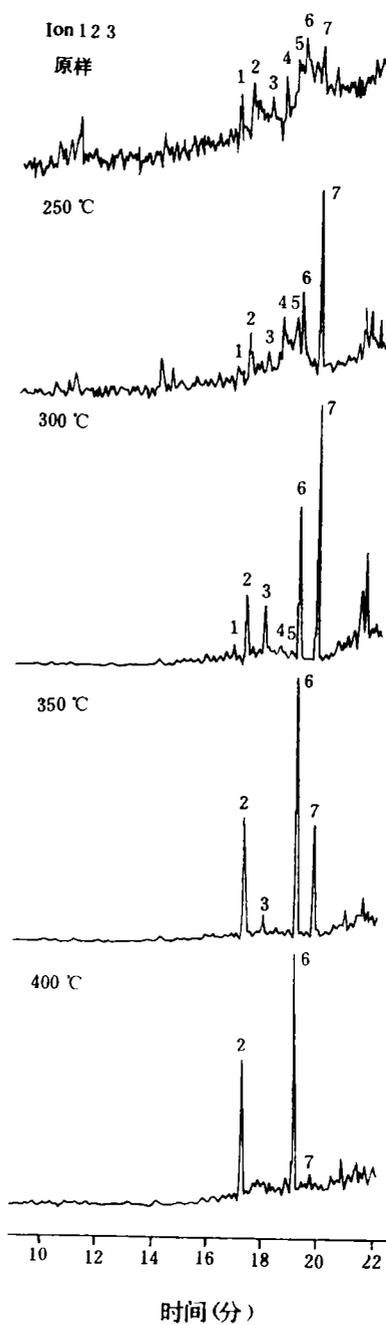


图2 Z系列实验烃的 m/z 123 质量色谱图
Fig. 2 m/z 123 chromatograms of Z series of the
pyrolysis hydrocarbons

同,增减的幅度也不等。1、4、5号峰的丰度从Y250样就开始下降,Y350样已基本消失,3号和7号峰在350℃开始下降,400℃时只余下2号、6号和7号峰。到Y450及其后的样中,整个这一系列化合物都很难鉴定出了。

Z系列的分布(图2):

这个系列中,除原样以外,二环倍半萜烷的化合物相对较少,只有2号、6号和7号峰,没有1、3、4、5号峰,在Z250中可明显鉴定出6号峰的高补身烷和7号峰的乙基,四甲基全氢萘,Z250和Z300样中,以7号峰为主峰,Z350样中以6号峰为主,随温度增高补身烷和高补身烷的丰度增高,7号峰丰度下降,到Z400及以后的样品中,再没有检出这个系列的化合物。

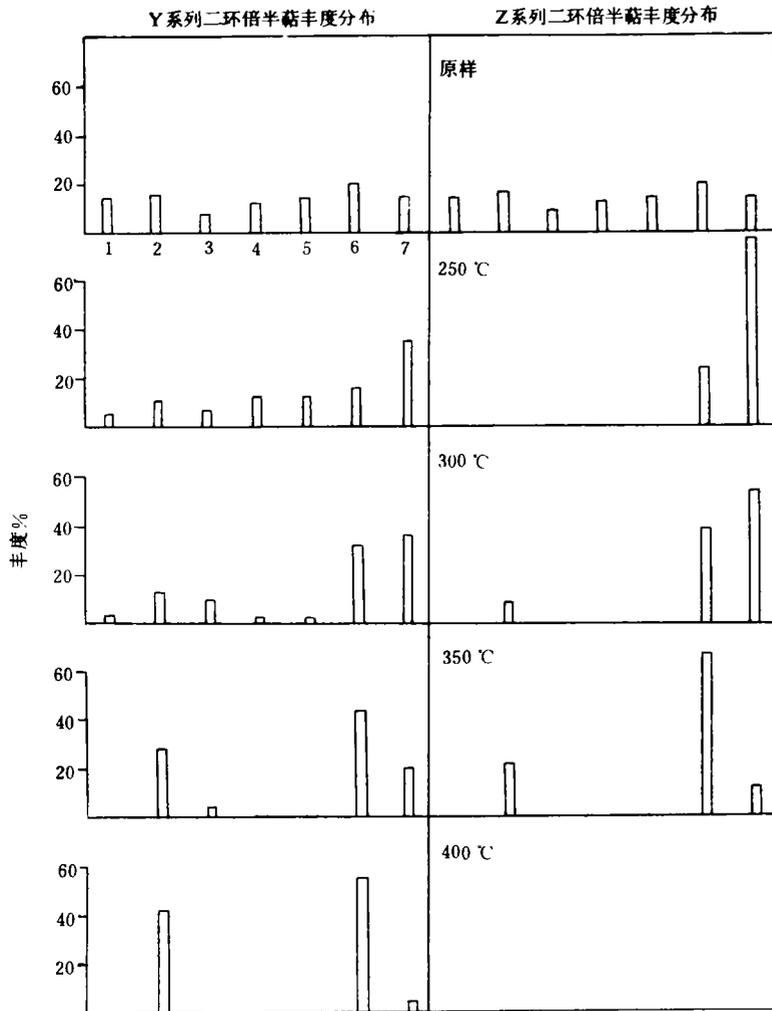


图3 Y、Z两系列二环倍半萜烷分布对比图

Fig. 3 Comparison between the distribution of Y and Z series bicyclic sesquiterpanes

在热演化过程中,五甲基全氢萘相对含量基本上是随温度升高而持续下降。补身烷、高补身烷和乙基,四甲基全氢萘等化合物的出现有一定的消长关系,在 300℃以前,乙基,四甲基全氢萘、补身烷和高补身烷都在增长(图 3),从原样到 250℃,乙基,四甲基全氢萘的增长速度大于补身烷和高补身烷,从 250℃~300℃,则补身烷和高补身烷的增长速度更快一些。在 300℃以后,出现了相反的关系,300℃~400℃补身烷和高补身烷继续增加而其余者快速下降,400℃时补身烷和高补身烷达到最高值,除此之外,仅剩丰度很低的 7 号(峰)。

两个系列的对比揭示了二环倍半萜烷生成的阶段和过程,它们有两种形成方式,1、3、4、5 号化合物可能来源于原始可溶有机质,其形成取决于母质来源及沉积环境,并受早期演化的控制,而不是来源于 6 和 7 号峰等化合物的裂解产物。2、6 和 7 号化合物少部分来源于原始可溶有机质,主要来源于干酪根和复杂化合物的裂解产物(图 3)。

在温度增升的过程中,总的特征是乙基,四甲基全氢萘的丰度下降,高补身烷、尤其是补身烷的相对丰度增高。根据热模拟实验对二环倍半萜烷分布和变化特征研究,我们选取了补身烷与高补身烷(DHR)比值等不同的参数,探讨它们的热演化意义(表 2 和图 4)。

表 2 二环倍半萜烷参数表

Table 2 Bicyclic sesquiterpane parameter values

热解温度 (℃)	R ⁰ (%)	参 数						
		Y 系列					Z 系列	
		1	2	3	4	5	(1)	(4)
L0	0.32	0.70	2.4	0.9	1.1	1.4	—	—
250	0.70	0.6	2.2	2.7	0.5	1.2	0.1	0.4
300	0.76	0.4	1.4	4.2	0.9	13.3	0.2	0.7
350	0.96	0.7	6.6	—	2.2	—	0.3	5.6
400	1.33	0.8	—	—	13.0	—	—	—

注: 1:2(峰)/6(峰) 2:2(峰)/3(峰) 3:2(峰)/1(峰) (4):6(峰)/7(峰) 5:6(峰)/5(峰) (1):2(峰)/6(峰)
(4):6(峰)/7(峰)

一般认为在热演化中高补身烷降解为补身烷,因此该比值 DHR(1 号参数)在热演化中应随温度的增高而增大,Y 系列的实验结果是,在 300℃以前该比值还略有减小,只是在 300℃以后才开始增大,因此,300℃是一个中间低值点,同一个 0.7 值,可反映两个热模拟温度,一个是原始样,另一个是 350℃。2 号参数(补身烷与五甲基全氢萘的比值)的变化与 1 号参数变化的相似之处是,中间低值点也是在 300℃。4 号参数(高补身烷与乙基,四甲基全氢萘的比值)和 5 号参数的变化略显差异,中间低值点是在 250℃。只有 3 号参数在热演化中一直增大。3 号参数 300℃以前存在,2 号参数 350℃以前存在,1 号和 4 号参数可延到 400℃。Z 系列实验中只有 2 号、6 号和 7 号三个峰,因此,只有(1)号和(4)号参数。从图 3 中可以看出,在 Z 系列中,由 250℃开始就没有 1、3、4、5 号峰。因此,可以认为,这几种化合物的生成阶段是在 250℃以前,或在原始抽提物中含有这些化合物的母质,但 Y 系列中 1、4、5 号峰化合物,其热稳定性使其可以保存到 300℃,3 号峰化合物可以保存到 350℃,因此,在

Y 系列中这些化合物可以在相应温度阶段检出,值得注意的是在 Z 系列中,(1)号参数呈线性增长,(4)号参数也没有中间低值点,只不过从 300℃开始转为快速增长。

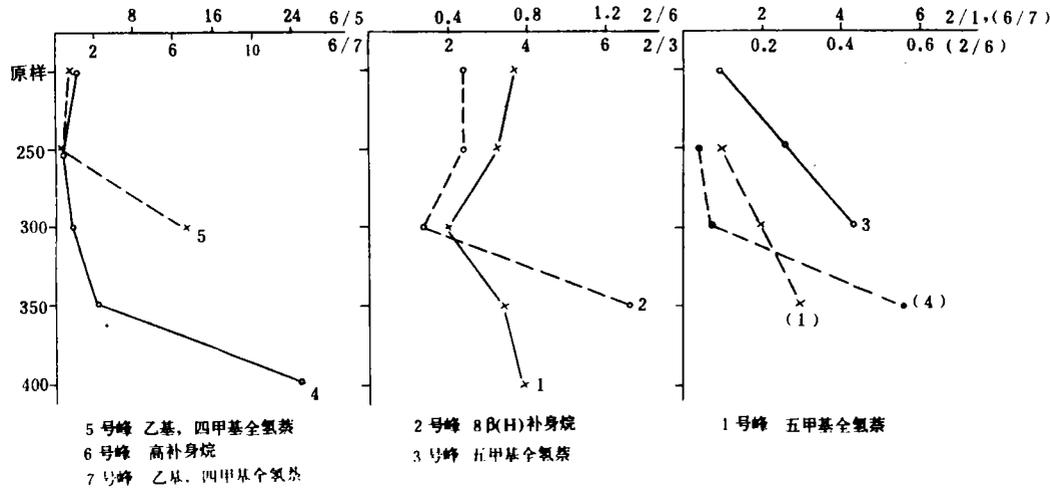


图 4 二环倍半萜各参数与实验温度的关系

Fig. 4 Relationship between bicyclic sesquiterpanes and pyrolysis temperature

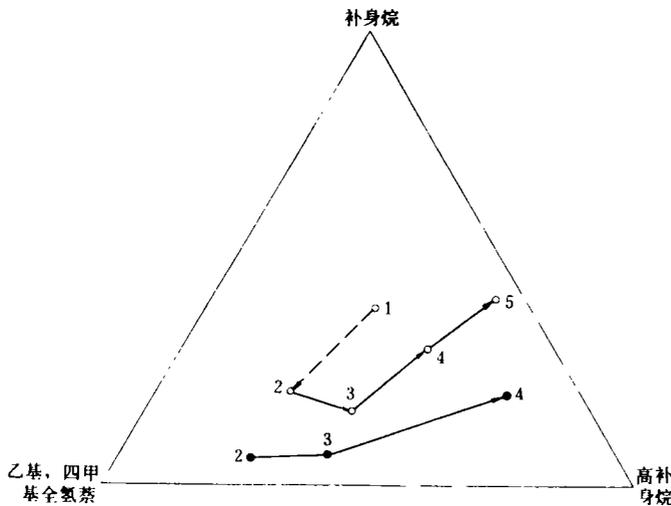


图 5 二环倍半萜热演化图

Fig. 5 Thermal evolution of the bicyclic sesquiterpanes

根据两个系列模拟实验中上述化合物及各参数的消长关系研究,可以确定补身烷和高补身烷系列各化合物的热稳定序列,它们的热稳定性次序以峰号表示依次为:

2 号峰 > 6 号峰 > 7 号峰 > 3 号峰 > 1、4、5 号峰化合物。

热演化稳定性的差异也与它们的结构有关,补身烷与高补身烷的8位氢处于 β 位,因此,8位上的甲基则为 α 位,这时处于同一平面上的只有4位和10位两个 β 甲基,空间效应较小,有较大的热稳定性,当8位氢处于 α 位时,8位上的甲基则处于 β 位,这时,4位、8位和10位3个甲基处于同一平面内,空间效应较大,热稳定性较小。

在补身烷、高补身烷和乙基,四甲基全氢萘的组份三角图中,更清楚地表现了二环倍半萜烷的热演化特征,在热成熟过程中,其成熟作用是从图的左下方向右上方演化(图5)。

结 论

南宁盆地木质褐煤的二环倍半萜烷以乙基,四甲基全氢萘、高补身烷和补身烷为主。二环倍半萜烷有两种形成方式,1、3、4、5号峰化合物主要来源于原始母质早期形成的可溶有机质,与原始母质类型、沉积环境和早期演化作用有关,2、6和7号峰的化合物,部分来源于原始可溶有机质,主要是热演化中干酪根和复杂化合物的裂解。

补身烷和高补身烷系列化合物在热演化中呈规律性消长变化,其相对丰度比值的一些参数可作为判识热演化作用成熟度的指标,补身烷和高补身烷系列化合物的热稳定性有一定的序列,其代表峰号的次序是:

2号峰>6号峰>7号峰>3号峰>1、4、5号峰化合物。

有机质中二环倍半萜烷的丰度变化表明,它们在热演化中有一个生成阶段和温度较高的热稳定性保存阶段。丰度变化有一个高值点,也可能是形成和裂解的转化点,有关参数的变化也有一个转化点如DHR的低值点,这类参数值可以形成于高温或低温两个不同的温度阶段,在用作成熟度指标时必须注意它们的区别。

参 考 文 献

- [1] 罗斌杰等,1990,中国科学B辑,4,419~430。
- [2] 傅家谟,盛国英,刘德汉,1986,中国科学院地球化学开放实验室年报,贵州人民出版社,42~48。
- [3] Alexander, R., Kagi, R. L. and Noble, R., 1983, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 226~228.
- [4] Rohinton, A. Noble, R., Alexander, R. and Robert, K., 1987, Org. Geochem., 11(3):151~156.

The Study on Formation and Evolution of Bicyclic Sesquiterpane by Means of Pyrolysis

Xia Yanqing Luo Binjie

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, Lanzhou, Gansu, 730000)

Abstract

In this paper, formation and evolution of bicyclic sesquiterpane in wooden coal from Nanning

Basin are studied by means of pyrolysis. Besides of the peralant method which heats a certain number of raw samples at different temperature, a new one which heats only one sample step by step from the low to the high temperature was used. The fist series experiment is called Y series and the second one is called Z series. The Y series represented the thermal evolution of comprehensive primary organic matter, and the Z sereis represented the pyrolysis of kerogen, the two series of constructing experiments had born much information.

On the m/z 123 mass chromatogram seven bicyclic sesquiterpane compounds are determined. Peak 1, 2, 3 are pentamethyl-naphthalene, drimane and pentamethyl-naphthalene respectively which molecules are $C_{15}H_{28}$, and Peak 4, 5, 6, 7 are ethyl, tetramethyl-naphthalene, ethyl, tetramethyl-naphthalene, homodrimane and ethyl, tetramethyl-naphthalene which molecules are $C_{16}H_{30}$.

There were many differences between Y and Z sereis experiments. In Y series, the seven compounds were all present at the temperature below $300^{\circ}C$, compound No. 2, 3, 6, 7 were present at $350^{\circ}C$, the one No. 2, 6, 7 were present at $400^{\circ}C$ and no this kind of compounds appeared at the temperature higher than $400^{\circ}C$. Peak 6 was the main in the raw sample, peak 7 was the main in the range of $250\sim 300^{\circ}C$ and peak 6 was the main in range of $350\sim 400^{\circ}C$. Peak 1, 4, 5 reduced throughout in the whole process and disappeared at $350^{\circ}C$. Peak 7 rised at the temperature below $300^{\circ}C$ and reduced then. In pace whith the temperaure rising, the others reduced at fist and rised then, Peak 3 maintained about the same at the temperature below $300^{\circ}C$ and reduced at $350^{\circ}C$ and disappeared at $400^{\circ}C$. In Z series, the bicyclic sesquiterpanes were mainly compound 2, 6, 7. Compound No. 7 was the main one in the range of $250\sim 300^{\circ}C$ and No. 6 is the main at $350^{\circ}C$. In pace whith the temperature rising, peak 2, 6 became higher and peak 7 reduced. No bicyclic sesquiterpanes were present at $400^{\circ}C$. On the basis of above analysis, two ways of bicyclic sesquiterpanes were defined. Compound No. 1, 3, 4, 5 and a little of one No. 2, 6, 7 were generated probably from organic matzer of non-kerogen, and the ones No. 2, 6, 7 were formed mainly from kerogen.

It is considered generally that drimane/homodrimane ratio increases gradually with thermal evolution, so it is can be used as a maturation index. But the experiment showed that the ratio decreased gradually till $300^{\circ}C$ and then increased at the higher temperature, so it is not a good maturation index, the other maturation parameters are not either. Only the drimane/pentamethyl-naphthalene(compound No. 1) ratio increased linearly along with temperature rising, and it can be used as a good maturation index.