

# 煤成油生成和运移的模拟实验研究

## Ⅲ. 甾、萜标记物特征及其意义<sup>①</sup>

<sup>1</sup> 卢双舫 <sup>2</sup> 黄第藩 <sup>2</sup> 程克明 <sup>2</sup> 姜春庆

<sup>1</sup> (大庆石油学院, 安达 151400)

<sup>2</sup> (中国石油天然气总公司勘探开发科学研究院, 北京 100083)

**提 要** 在对两个褐煤样品进行同时考虑生烃和排烃模拟实验的基础上, 本文对其甾、萜标记物的组成、分布和演化进行了研究, 探讨了其生源意义、成熟演化及与自然演化的异同和甾、萜参数作为运移指标的意义。

**关键词** 模拟实验 甾烷 萜烷 运移指标 成熟演化

**第一作者简介** 卢双舫 男 31岁 博士 石油有机地球化学

生物标记化合物特别是甾烷和萜烷类是石油有机地球化学研究中一个非常活跃的领域, 它在解决诸如有机质的来源、演化、油源对比、石油运移、沉积环境等勘探实际问题方面, 有着其它指标难以替代的作用。

在对山东黄县褐煤和内蒙古海拉尔褐煤进行同时考察生、排烃的模拟实验之后, 我们对其气、液、固产物进行了比较系统的研究。研究结果将分别在四篇文章中予以报导, 本文涉及的是这一系列研究的第三部分: 甾、萜标记物特征及其意义。实验所用样品的地化特征及实验条件参见本系列研究的第一部分(卢双舫等, 1994)<sup>(1)</sup>。

### 1 生物标记物的分布及其生源意义

在本文样品的饱和烃中, 普遍检测出各类甾、萜化合物。本文的研究结果, 在许多方面支持了前人的观点, 如二倍半萜的热降解成因, 二萜的高等植物(树脂)成因, 但限于篇幅, 不在此详述。下面仅就一些值得注意, 或与前人不完全一致的两点简述如下:

图1展示了两煤样藿烷系列五环三萜的分布。其中有两点值得注意: 一是C<sub>31</sub>以上组分的含量很少; 二是在黄县样中, 在其它碳数的组分从藿烯、β生物藿烷向β<sub>α</sub>莫烷和αβ藿烷转化程度一般很低的情况下, 唯独C<sub>31</sub>的αβ构型占绝对优势。这种现象在许多褐煤样品中都曾出现过(王子文等, 1990; 史继扬等, 1991)<sup>(3,4)</sup>。

对第一点, 史继扬等(1991)曾认为, 这是由于≤C<sub>31</sub>的三萜类组分可能来源于陆源植物, 而>C<sub>31</sub>的组分则来自细菌和低等水生生物的缘故。并由此推论, 一些生油岩中藿烷C<sub>35</sub>>C<sub>34</sub>

① 国家自然科学基金资助项目(48970124)。

$>C_{33}>C_{32}>C_{31}$ 的现象,正反映了这些生油岩中生油母质有较多的细菌和低等水生生物输入。

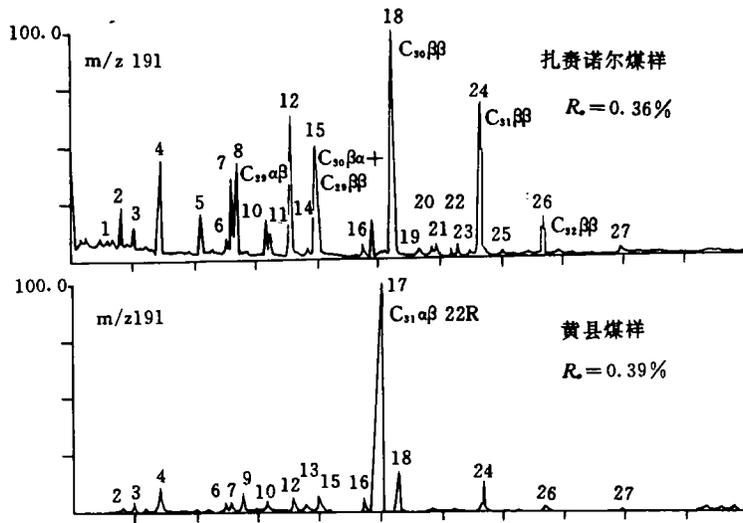


图1 原煤样藿烷系列的分布

Fig. 1 Distribution of hopane series of original coal samples

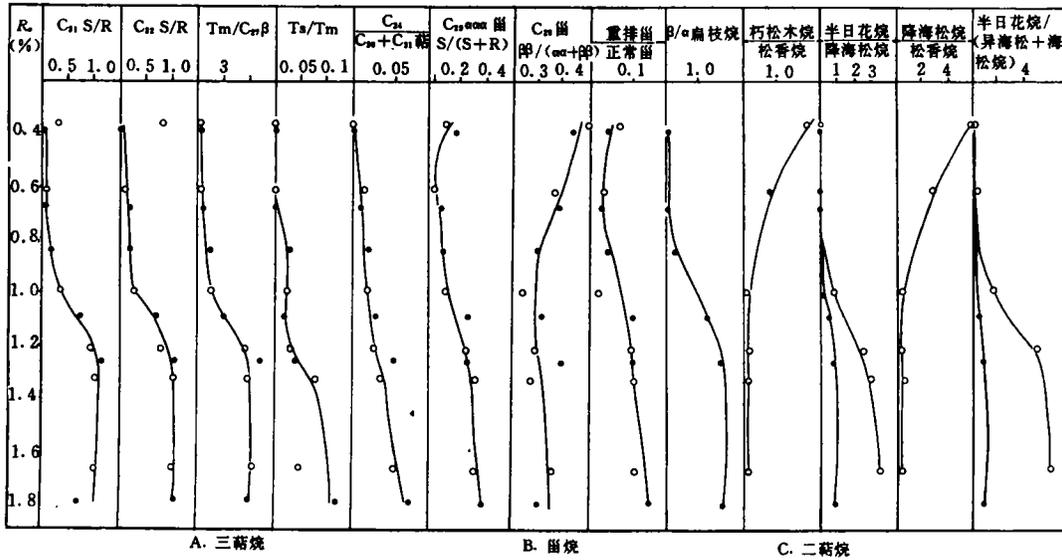
我们认为,对这种  $C_{31}$  或  $C_{30}$  组分的优势仍可用细菌生源给予比较合理的解释。即细菌藿烷四醇在成煤环境中偏氧化的条件下被氧化为藿酸,经脱羧加氢,即可生成  $C_{31}$  藿烷,而基本见不到  $>C_{32}$  的组分。如果藿酸(或藿酮)主要发生  $\beta$  位断裂,则可形成  $C_{30}$  组分的优势。而在盐湖相等较强的还原条件下所发现的藿烷组分  $C_{32}^+>C_{31}$  的现象,则可能与藿四醇的羟基不同程度的被还原,从而使  $>C_{31}$  的组分的含量增加有关,这正如植烷在氧化环境中较多的生成姥姣烷,而在还原环境中则更多的经还原途径生成植烷一样。而对氧化还原性介于上两者之间的普通生油岩,其  $C_{31}$  以上组分的含量也介于上两者之间。至于其它碳数的藿烷类组分在从藿烯,  $\beta$  生物藿烷向  $\beta\alpha$  莫烷和  $\alpha\beta$  藿烷转化程度很低的情况下,唯独  $C_{31}$  的  $\alpha\beta$  22R 藿烷相对其  $\beta\beta$ 、 $\beta\alpha$  构型具绝对优势,则有两种可能:一是具有这一构型的组分的直接输入,二是该碳数化合物的选择性异构化。这种选择性异构化的营力显然不可能是热应力,而只可能是微生物活动的结果(王子文等,1990)<sup>[37]</sup>。

另外,本文的数据表明,同一煤样不同成熟度的样点,在  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  甾烷内组成上可存在相当大的差别,如黄县煤样中  $C_{29}$  甾烷的含量可在从 55% 到 85% 的范围内变化。这可能是因为不同的有机组分有不同的甾烷内组成,而不同的组分在演化过程中释放出烃类的时间有别所致。这一现象在应用甾烷内组成进行油源对比时值得引起重视。

## 2 甾、萜标记物的热演化

生物标记化合物作为一类灵敏的成熟度指标已被广泛地应用于生油岩和原油,尤其是

低-未熟样品的成熟度评价中(Mackenzie, 1984; 史继扬等, 1990)<sup>[7, 5]</sup>。图 2 的 A、B、C 分别展现出三萜烷、甾烷和二萜烷指标与成熟度的关系, 就总的趋势来说, 它们与自然演化和前人的模拟实验相似, 但有两点值得注意:



(A)三萜 (B)甾烷 (C)二萜

图 2 生物标记化合物指标的演化

Fig. 2 Evolution of biomarker indexes

一是许多与构型异构化有关的分子成熟度参数所指示的原样成熟度反而高于一些在较低温度下加热后样品的成熟度, 如  $C_{31}$ 、 $C_{32}$  藿烷的  $22S/22R$ 、 $C_{29}$  甾烷的  $\alpha\alpha\alpha 20S/20R$  和  $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ 。二是虽然对实验样品, 有关分子参数与镜质体反射率表现出很好的相关性, 但与自然演化样品相比, 实验样品中成熟度参数的一定值所对应的镜质体反射率显著偏高, 如自然演化达生油门限时(对应的  $R_o$  为 0.6% 左右),  $C_{31}$ 、 $C_{32}$  藿烷的  $22S/22R$  比值即可达 1 以上,  $Ts/Tm > 0.5$ ,  $C_{29}\alpha\alpha\alpha$  甾烷的  $20S/(20S + 20R) > 0.2$  (曾宪章等, 1989)<sup>[6]</sup>。而在本文的实验中, 藿烷的  $22S/22R$  达 1.0 时对应的  $R_o$  已达 1.2% 以上,  $Ts/Tm$  在  $R_o = 1.79\%$  时仍  $< 0.2$ , 而对应的  $C_{29}\alpha\alpha\alpha$  甾烷  $20S/(20S + 20R) \geq 0.2$  时  $R_o$  已大于 1.1%, 这些现象在很多学者所进行的模拟实验中均有报导。

我们认为, 这主要与导致分子参数变化的异构化反应与导致镜质体反射率升高的断键缩聚反应的动力学行为的差别有关。如 Mackenzie(1984)(Marzi and Rullkotter, 1992)<sup>[7, 8]</sup> 提供的数据表明, 甾烷  $C_{20}$  位异构化反应的活化能约为 40.4 kcal/mol, 藿烷 C-22 位异构化反应的活化能约为 40.2 kcal/mol, 这大大低于镜质体在成烃过程中的平均活化能 51.8 kcal/mol (卢双舫等, 1995)<sup>[2]</sup>。

从甾烷和镜质体的动力学参数出发所定量计算的它们各自的反应速率与温度的关系

(图3)展示,当温度约为160℃时,二者的反应速率常数相等,在地质条件下(一般低于160℃),甾烷的异构化速率明显高于镜质体的反应速率,这正是在地质条件下,在镜质体反射率不太高时,甾、萘等生物标记化合物的异构化即已达到终点的内在原因。而在实验室温度(远高于160℃)下,情况正好相反,镜质体的反应速率远高于甾的异构化速率,从而使活化能较低的生物标记化合物的异构化反应不可避免地滞后于有机质的生烃过程。

至于原煤样在分子参数上体现的成熟度高与较低温时的模拟样的现象,除与上一因素有关外,还与键合于干酪根中的生物标记物分子因受空间位阻效应等因素的影响,使其异构化程度较低有关。当这些异构化程度低的生物分子从干酪根中析出时,将使分子成熟度参数的值降低,只有当温度进一步升高,使异构化反应的速率加快时,分子参数才会随演化程度的加深而增大。

### 3 甾、萘运移指标

早在1981年,Seifert和Moldowan就曾成功地将生物标记化合物参数用于运移研究中,但是过去报导的大多是对自然演化油、岩样品的研究结果。有必要指出的是,一些被用作运移指标的参数,往往同时又是母源输入或成熟度指标。因此,要得出可信的关于烃类运移的认识,必须要求研究样品具有相似的母源输入。而这一点在复杂的地质条件下往往未必能严格地得到满足。而本文同时进行的生、运模拟实验,则能保证原始母质的一致性,再结合不受运移影响的成熟度指标,从而能有效地揭示出运移指标所反映的运移信息。

在文献报导中,研究运移时所选用的不受运移影响的成熟度指标一般是用 $C_{29}$ 甾烷的 $20S/(20S+20R)$ ,但在本文的实验研究中,我们发现,如图2所示,在演化过程中两煤样的 $C_{31}$ 藿烷的 $22S/22R$ 随 $R_o$ 的演化轨迹的一致性优于对应的甾烷异构化参数,故选择 $C_{31}$ 藿烷的 $22S/22R$ 作为考察运移效应时的参考指标。

图4绘出了煤、砂抽提物和排出油中有关参数与 $C_{31}$ 藿烷 $22S/22R$ 的关系,从中可以看出:

(1)与分子大小差别有关的指标,如 $C_{24}$ 四环萘/ $(C_{30}+C_{31})$ 五环萘、二萘( $m/z123$ )/三萘( $m/z191$ )、 $(C_{27}+C_{29})/(C_{30}+C_{31})$ 五环三萘烷都或多或少显示出运移效应。而且构成指标的化合物的分子大小差别越大,则运移效应越明显,如二萘( $C_{19}-C_{20}$ )/三萘上表现的运移效应就比 $C_{24}$ 四环萘/ $(C_{30}+C_{31})$ 五环萘和 $(C_{27}+C_{29})/(C_{30}+C_{31})$ 明显(图4A、B、C)。

(2)排出油从总体上讲比上、下砂抽提物中的运移分异现象明显。如在图4A、B、C上,部分砂抽提物点落在煤样点的成熟演化区域内,而排出油均表现了明显的分异效应,表明运移距离越远,分异程度越大,这与由正构烷烃分析所得结论是一致的(卢双舫等,1994)<sup>[1]</sup>。

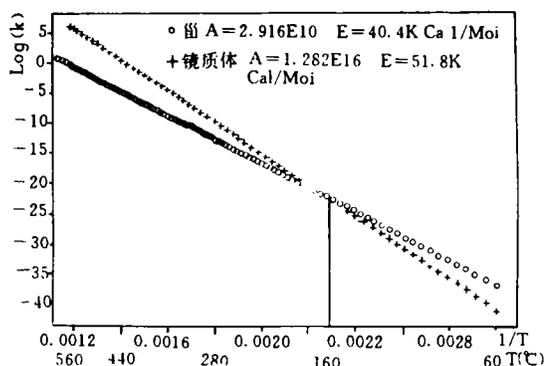


图3 镜质体演化和甾烷C-20位异构化的反应速率常数与温度的关系

Fig. 3 Relationship between vitrinite evolution and constant of reactive rate of C-20 isomerization of sterane vs. temperature

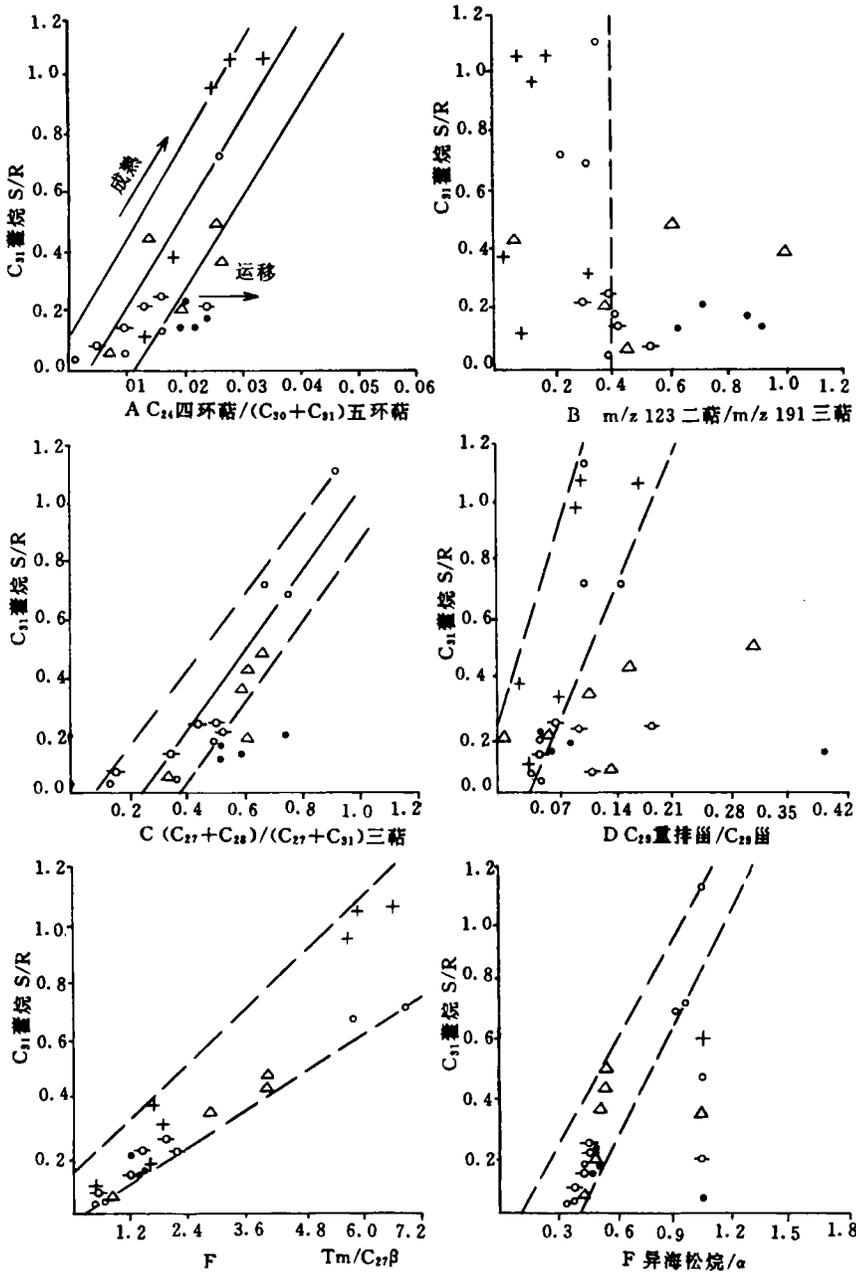


图4 可能的运移指标与藿烷 22S/22R 的相关关系

Fig. 4 Possible migration parameters vs. hopane 22S/22R

(3)  $C_{29}$ 重排甾/ $C_{29}$ 正常甾看来是一个比较敏感的运移指标(图4D)。重排甾烷在气相色谱上的出峰明显位于同碳数的正常甾之前,也许有助于说明重排甾比正常甾更易运移。除此之外,其它分子大小相近,仅构型不同的化合物对所构成的指标,如  $T_m/C_{27\beta}$  藿烷、异海松烷/ $\alpha$  扇枝烷等,基本不受运移分异的影响(图4E、F)。这表明饱和烃中分子大小的差别是控制运移过程中分异程度的重要因素,而分子构型上的差别一般是次要的。

## 结 论

(1) 藿烷组成中,  $C_{31}^+$ 组分的异常富集和缺乏可能主要与环境有关而不是与生物输入有关, 氧化环境将使  $C_{31}^+$ 的组分的含量减少, 而强还原环境将使细菌藿烷四醇主要通过还原途径变成  $C_{31}$ 以上的藿烷。

(2) 从动力学理论出发所作的定量计算表明, 甾、萜的异构化速率在地质条件下高于镜质体, 因此较早演化并达到终点值, 而在实验室内的 高温条件下则正好相反, 从而不可避免的表现出滞后效应。

(3) 对运移效应的研究表明, 与分子大小差别有关的指标都或多或少能指示出运移效应; 除重排甾外, 异构体对之间一般体现不出运移效应。运移效应随运移距离的增大而加强, 随构成指标的分子化合物间差别的增大而增强。

收稿日期: 1994年3月4日

## 参 考 文 献

- [1] 卢双舫等, 1994, 煤成烃生成和运移的模拟实验研究- I, 气态和液态产物特征及其演化, 石油实验地质, 16(3): 290~302.
- [2] 卢双舫等, 1995, 煤岩显微组分的成烃动力学, 中国科学, B辑(1): 101~107.
- [3] 王子文等, 1990, 我国某些低阶煤的生物标记化合物特征, 第四届全国有机地球化学学术讨论会论文集, 中国地质大学出版社, 52~57.
- [4] 史继扬等, 1991, 五环三萜的物源和演化, 沉积学报, 9卷增刊.
- [5] 史继扬, 1990, 生物标志物的热稳定序列与生油岩成熟度划分, 第四届全国有机地球化学学术讨论会论文集, 中国地质大学出版社, 18~24.
- [6] 曾宪章等, 1989, 中国陆相原油和生油岩中的生物标志物, 甘肃科学技术出版社, 212~215, 276~288.
- [7] Mackenzie, A. S., 1984, The application of biomarkers in petroleum geochemistry, In: Advance in Petroleum Geochemistry, V. 1.
- [8] Marzi, R. and J. Rullkotter, 1992, Quantitative and qualitative evolution and kinetics of biological marker transformations-laboratory experiments and application to the Michigan Basin. In Biological Markers in Sediments and Petroleum, eds J. M. Moldowan. et al. Prentice Hall. Englewood cliffs, New Jersey 07632

## Simulation Experiment of Generation and Migration of Oil Generated from Coal: Ⅲ. Characteristics of Biomarkers of Sterane and Terpane and Their Significance.

<sup>1</sup>Lu Shuangfang <sup>2</sup>Huang Difan <sup>3</sup>Chen Keming and <sup>2</sup>Jiang Chunping

<sup>1</sup> (Daqing Petroleum Institute)

<sup>2</sup> (Research Institute of Petroleum Exploration and Development)

### Abstract

Based on data acquired from a pressurized thermal simulation experiment ( $T = 270^{\circ}\text{C} \sim 390^{\circ}\text{C}$ ) in which both oil generation and expulsion from two brown coals are inspected, the characteristics of sterane and terpane products are studied in this paper. The results indicate: (1) The abnormal enrichment of  $\text{C}_{31}+$  components in hopane series may be related to a strong reducing environment, and their abnormal lack may have something to do with an oxidation environment. (2) Because the activation energy of isomerization of sterane and hopane is lower than that of vitrinite, the isomerization rates of sterane and hopane are much faster than that of vitrinite in geological low temperature, but the situation is converse in the condition of high temperature of laboratory. (3) Many ratios in sterane or terpane related to the difference of molecular size can be acted as migration parameters.