

# 现代松粉的热变质实验研究<sup>①</sup>

<sup>1</sup>吉利明 <sup>1</sup>张晓宝 <sup>2</sup>王少飞

<sup>1</sup> (中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

<sup>2</sup> (大庆石油勘探局勘探开发研究院, 庆阳 745101)

**提 要** 本文通过现代松粉较大样品量的热模拟定量研究, 认为松粉具有很大的生烃潜力, 其特性接近于I类干酪根。以甲烷为主的伴生烃类气体最高产率达247m<sup>3</sup>/t。液态烃包括轻烃和抽提物, 产率最高分别达66.8kg/t和94.8kg/t。受热变质的松粉, 低温阶段主要是收缩变小, 逐步出现裂隙和本体与气囊分离, 350℃以上完全破碎。随温度升高松粉及碎片的颜色不断加深, 主要调150℃以下为黄, 200℃~300℃为棕, 250℃~450℃为棕黑, 500℃以上为黑。色度指数和镜质组反射率值也随温度升高而增大。

**关键词** 现代 松粉 热模拟 变质

**第一作者简介** 吉利明 男 31岁 助理研究员 孢粉学与有机地球化学

## 引 言

松属 *Pinus* Linn. 属裸子植物门松科, 地史上从晚侏罗世至今都有广泛分布。松粉具有两个发达的气囊, 本体为椭圆形, 气囊半圆形(见图1), 花粉粒一般全长50至100μm。本体主要由外壁、内壁和内体三部分构成, 外壁由坚硬的孢粉素组成, 内壁为纤维素质, 内体是流体状的原生质。外壁在显微镜下可容易地区分为两层, 外壁外层较厚, 由里边的柱状层和外边的复盖层形成, 复盖层上可发育不同的突起而构成本体的纹饰, 常为细密的粒状或条纹状。气囊外表光滑, 由外壁外层扩展形成, 内部的柱状层向里伸展连结构成气囊的粗网状饰。气囊之间有不明显的萌发沟, 内体可由此流出。

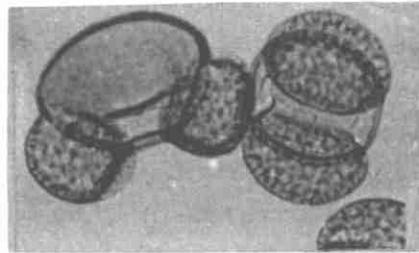


图1 现代马尾松粉显微照×400

Fig. 1 Microphotograph of modern *Pinus massoniana*, ×400

松粉除含有14%左右吸附水(Todd and Bretherick, 1956)外, 主要成分为: 孢粉素25.5%(Mianowska, 1957)、纤维素6.5%、碳水化合物13.5%、蛋白质12.5%和脂肪2.5%, 此外含有多种氨基酸、矿物质等。虽然组成孢粉体的各个部分结构成分各不相同,

① 中国科学院兰州地质研究所基金资助项目

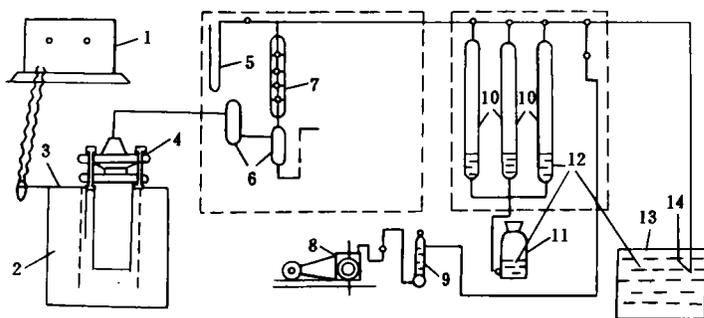
但都能生成石油。在还原条件下，孢粉外壁经埋藏直接成为干酪根(朱神照, 1986); 内壁和内质体在较低温度条件下即可转变成烃类, 也可经氧化、分解、聚合、微生物等作用生成中间产物或腐殖酸, 再聚合形成干酪根。在氧化环境中, 内体原生质和内壁纤维素容易被氧化分解, 而主要由孢粉素构成的外壁十分稳定, 抗酸、碱、微生物侵蚀, 耐较高的温度压力作用, 在地层中得以大量保存, 这就是孢粉化石, 也是地层中干酪根的重要组成。

Brooks 等(1971, 1972)指出孢粉素是一种类胡萝卜素氧化聚合物和/或一种类胡萝卜素酯, 这些物质是公认的最好的生油母质之一。大量的研究证明古代及现代孢粉素的化学通式为  $C_{90}H_{110-158}O_{10-44}$ (刘炳仑, 1984), 化石孢粉素中氧的组成比现代孢粉素少, 且含有少量的硫和氮。地层中许多油母的分子式都与孢粉素的分子结构有联系, 推测是由孢粉素转化形成的; 石油中普遍存在的高浓度的异戊二烯, 也说明了孢粉素生油的客观性。尽管松花粉非常微小, 但在地球上数量巨大, 据统计测算(G. Erdfman)每公顷松林每年的花粉产量可达上万吨, 如果从地质历史的十万年、百万年尺度来考虑, 可以想象一个盆地中孢粉素的含量会是多么巨大, 无疑它是地层特别是陆相地层中重要的油源物质。

热模拟实验以热成熟理论为依据, 已被广泛应用于各类干酪根、生油岩热演化过程研究和油气发生率的测定。有关研究表明, 有机质在地史中长期经受地层压力与地温作用发生的变化中, 地温起更重要的作用, 这种变化与实验条件下短时期的高温条件下所发生的变化结果基本相同。近年来为了探讨菌藻类、孢子花粉的生油潜力, 国内外学者已开始应用热解实验技术。本文以具有重要地史意义的现代松粉为材料, 通过热模拟试验, 检测各温度条件下热变质所产生的各种产物, 观察花粉在不同温度条件下受热变质的形态结构及颜色等变化; 这对于了解孢粉生油能力和所成油气的特点具有很大帮助, 也是了解地史时期埋藏过程中孢子花粉演变史最直观的方法。取得了这些认识, 反过来又可以推断生油层和提高孢粉化石鉴定的准确性。

## 1 实验条件与方法

现代马尾松 *Pinus massoniana* Lamb. 样品采自浙江, 干燥过筛后保存于冰箱中。为了



1. 自动控温仪 2. 管式加温炉 3. 热电偶 4. 温压釜 5. 水银真空柱 6. 冷凝管 7. 收集管
8. 旋片式真空泵 9. 干燥塔 10. 量管 11. 广口瓶 12. 饱和食盐水 13. 玻璃缸 14. 取气口

图2 热模拟实验装置图(据长庆油田石油勘探开发研究院)

Fig. 2 Equipment for thermal simulation

更接近于地质过程的变化,实验中加入了纯净的高岭石粘土,高岭石粉碎至200目以下,与松粉的重量比为5:2。热模拟实验采用密闭式温压实验装置(如图2示)。

试验样品随不同温度点称重280g至60g不等。模拟温度从100℃至600℃,每50℃为一个区间,共取11个点,每个点恒温72小时。试验时取下温压釜,装入样品密封后抽真空,开启加热炉升温到预定温度点保持一段时间后,放入温压釜开始计时。加温到预定时间时,关闭加温炉,取下温压釜自然冷却或在水中骤冷至室温后收集模拟产物。

打开冷却后的温压釜高压阀门,气液混合物自釜内流出,通过液氮制冷的冷凝管,热解轻质油和水被冷冻于管之下部,气体继续前进流入计量管。待釜内气液流完后,取下冷凝管,分离轻质油和水并称重,油样密封保存于冰箱。同时对气体进行计量和取样分析。釜中的热解残余物取出后,做可溶物抽提和干酪根分离。

## 2 热模拟过程各种产物特征

### 2.1 松粉热解气体产物的产率和组份

各温度点气体产率如图3所示(产率为相对纯松粉的值),气体产物包括

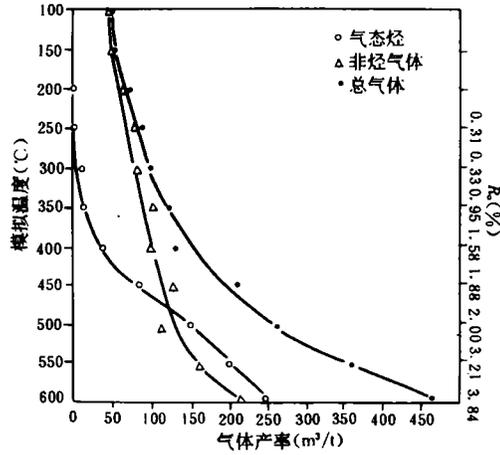


图3 热解气体产率曲线图

Fig.3 Yields of thermolytic gases

表1 热解气体组份分析

Table 1 Data of gas composition produced in simulation

加热温度 (°C)	样品编号	气 体 组 份																			
		烃 类											非 烃								
		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	iC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	iC <sub>6</sub>	iC <sub>7</sub> /nC <sub>7</sub>	丙烯	丁烯	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO				
100	ZP <sub>9</sub>																	19.81	70.08	4.39	5.72
150	AP <sub>10</sub>																	28.59	65.66	0.51	5.24
200	AP <sub>11</sub>	0.57																79.94	7.51	0.11	11.87
250	AP <sub>1</sub>	3.21	0.25		0.04			0.02	0.03					0.15	0.05			92.51			3.73
300	AP <sub>2</sub>	5.85	3.78	1.00	0.24	0.11	0.05	0.12	0.10	0.05				0.37	0.18			81.75			6.40
350	AP <sub>3</sub>	5.04	2.95	2.08	0.62	0.23	0.05	0.38	0.24	0.04	0.13			0.15	0.15			83.13	0.99		3.83
400	AP <sub>4</sub>	14.85	7.62	4.77	1.52	0.50	0.24	0.60	0.34	0.12				0.16	0.07			56.19	1.17		11.86
450	AP <sub>5</sub>	20.14	8.29	4.99	1.64	0.61	0.30	0.47	0.25	0.05	0.04			0.04	0.35			37.66	0.59		24.62
500	AP <sub>6</sub>	33.77	13.06	6.94	1.07	0.15		0.60	0.07					0.08	0.04			31.20	0.10		12.93
550	AP <sub>7</sub>	41.90	10.89	2.23	0.02			0.12						0.01				32.70	0.85		11.28
600	AP <sub>8</sub>	49.86	3.74															29.62	0.71		16.07

烃类与非烃类两部分, 其组份详见表 1。

松粉热解气体中非烃类气体含量很高, 这与其他现代生物样品的情况一致, 其中以  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  为主, 含一定量的  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  在低温阶段含量较高。烃类气体在  $200^\circ\text{C}$  时出现, 产率随温度升高不断增大, 在  $400^\circ\text{C}$  与  $450^\circ\text{C}$  之间产率的增高最明显。烃类气体的含量也随温度升高而增加,  $500^\circ\text{C}$  时达到最高值 55.77%, 之后又缓慢下降。烃类以甲烷、乙烷和丙烷为主, 含少量丁烷, 其它组份均为微量。甲烷  $200^\circ\text{C}$  开始出现, 含量仅为 0.57%, 随温度升高, 甲烷化不断增强, 到  $600^\circ\text{C}$  含量可达 49.86%。乙烷和丙烷分别出现在  $250^\circ\text{C}$  和  $300^\circ\text{C}$ , 它们的最高含量点在  $450^\circ\text{C}$  至  $500^\circ\text{C}$ 。

## 2.2 松粉热解液体产物的产率和特点

松粉和高岭石含有一定的水份, 在热解过程中大大增加了温压釜中的压力, 并参与热解中的化学反应, 最终也将会有一部分水析出。经测定热解水的产率在 6.0% 至 10.7% 之间。

热解产出的液体烃类包括轻质油和可溶抽提物两部分, 其产出率如图 4 所示。轻烃  $250^\circ\text{C}$  开始出现, 产率较低仅 4.67kg/t,  $300^\circ\text{C}$  之后迅速增大,  $450^\circ\text{C}$  达最高产率 66.83kg/t, 接着随温度升高又迅速下降。表 2 为高效液相色谱分析的轻烃组份, 在  $350^\circ\text{C}$  点饱和烃含量最高, 而多环芳烃含量最低。热解残余物的氯仿抽提物经海棉铜脱硫后过柱分离, 其组成如表 3 所示, 随温度升高氯仿“A”含量不断上升,  $300^\circ\text{C}$  达高峰, 温度进一步升高则开始下降,  $400^\circ\text{C}$  以后下降更显著。饱和烃和芳烃的相对含量随温度升高持续稳定增大。

## 2.3 热解固体产物特性

抽提后的固体残余物经氢氟酸法处理提纯干酪根, 这就是经热变质的松粉残骸。热解干酪根测定的镜质体反射率在图 3 和图 4 中已标出,  $300^\circ\text{C}$  以下  $R_o$  值很低, 处于未成熟阶段, 但已经生成了相当多的液态烃, 这部分可称为未成熟油, 主要由松粉内质体形成。 $300^\circ\text{C}$  至  $450^\circ\text{C}$  为生油高峰,  $500^\circ\text{C}$  以上为气态烃产出高峰。

前人对松粉热解干酪根的研究(殷沫等, 1986; 赵传本, 1986)着重讨论了其地球化学

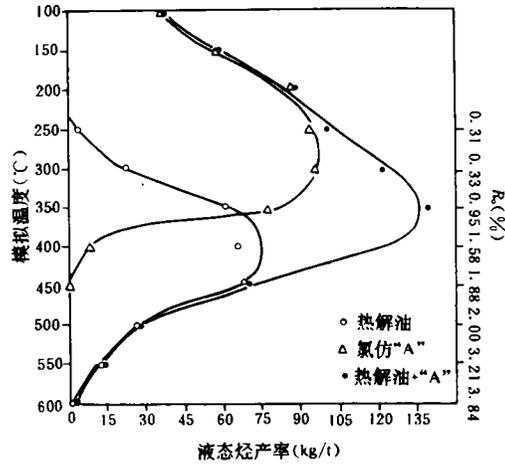


图 4 热解液态烃产率曲线图

Fig. 4 Yields of liquid hydrocarbons produced in simulation

表 2 轻烃色谱分析组份

Table 2 Analytic data of light hydrocarbons

加热温度( $^\circ\text{C}$ )	样品编号	热解轻烃组份(%)				
		饱和烃	单芳	双芳	三芳	胶质
250	AP <sub>1</sub>	42.05	18.23	33.53	5.59	0.60
300	AP <sub>2</sub>	38.31	25.91	29.87	5.19	0.66
350	AP <sub>3</sub>	50.92	30.25	16.23	1.85	0.75
400	AP <sub>4</sub>	47.62	28.61	19.55	3.85	0.42
450	AP <sub>5</sub>	21.96	37.38	32.61	7.58	0.41
500	AP <sub>6</sub>	2.86	44.01	44.89	7.85	0.39

性质,通过有机元素分析、热解色谱及热失重分析,认为松粉的生油能力介于Ⅰ类和Ⅱ类干酪根之间。

表3 热解残余物氯仿“A”族组成

Table 3 Fraction composition of chloroform "A" from thermolytic residues

加热温度 (°C)	样品 编号	“A”百 分量	“A”族组成(%)				
			饱和烃	芳烃	非烃	沥青质	闭合度
100	AP <sub>9</sub>	3.7083	0.66	8.49	29.45	16.66	55.26
150	AP <sub>10</sub>	5.7348	0.49	8.27	37.93	16.23	62.92
200	AP <sub>11</sub>	8.6765	0.44	8.78	45.80	13.36	68.39
250	AP <sub>1</sub>	9.4096	1.72	7.53	26.96	35.89	72.11
300	AP <sub>2</sub>	9.8418	2.58	4.91	24.51	38.68	70.68
350	AP <sub>3</sub>	8.0143	7.27	8.57	21.83	44.56	82.24
400	AP <sub>4</sub>	0.8410	18.41	23.39	23.81	27.37	92.98
450	AP <sub>5</sub>	0.1387	23.75	26.25	18.75	15.00	83.75
500	AP <sub>6</sub>	0.0653	27.78	25.00	16.67	11.11	80.56
550	AP <sub>7</sub>	0.0531	38.09	28.57	11.90	16.67	95.24
600	AP <sub>8</sub>	0.0379	37.04	29.63	7.41	14.81	88.89

### 3 松粉形态、颜色在热解中的变化

热解松粉残骸实际上是松粉外壁降解残余物,类似于地层中的孢粉化石,由于受温度、压力及化学作用影响发生了形变、破碎、碳化等一系列变化,受热温度越高变化程度越深。了解热变质过程松粉的不同特点,有助于利用化石孢粉的形态颜色来推断地热史和生油岩的演化。对热解松粉形态研究主要是透光显微镜下干酪根薄片的观察。

表4 松粉热演化过程的形态变化

Table 4 Morphological change of pine pollen during thermal evolution

加热温度(°C)		未加热	100	150	200	250	300
样品编号		SP <sub>0</sub>	AP <sub>9</sub>	AP <sub>10</sub>	AP <sub>11</sub>	AP <sub>1</sub>	AP <sub>2</sub>
松粉形态		完整	完整	完整	完整	有裂隙	体囊分离
大小 测量* (μm)	整体	77.5×55.4	55.3×44.2	50.6×43.1	47.4×42.9	47.2×39.5	42.1×34.8
	本体	56.9×50.8	47.4×37.9	37.9×34.8	37.8×34.6	36.9×34.3	36.4×32.6
	气囊	49.0×45.8	34.76×28.4	34.7×25.7	34.3×25.2	33.×25.1	31.2×24.7

\* 测量数据为多次测量的平均值

#### 3.1 松粉形态随热解温度的变化

随着热解温度的升高,松粉形态上有两方面的变化。一方面是形体完整性减小,200°C

以下都比较完整(见表 4), 250℃时出现部分部位上的裂缝, 300℃时本体与气囊分离; 350℃及以上较高温度阶段完全破碎, 已反映不出松粉的形态结构(见图版所示)。另一方面, 松粉形体不断收缩, 特别是在低温阶段收缩最明显, 未加热的松粉非常饱满(见图 1), 100℃至 200℃变瘦缩小。450℃以上高温阶段的松粉碎片出现聚合增大现象。此外, 随热解温度升高, 松粉外表的纹饰逐渐减弱消失。

### 3.2 松粉颜色随温度的变化

热解温度不断升高, 导致更多的水、烃类和非烃类从松粉中脱出, 进一步缩合、碳化, 使孢粉颜色不断加深(见表 5)。松粉气囊外壁比较薄, 颜色比本体略浅, 同一温度点不同的花粉粒之间颜色也有一定的差异。为了较准确地反映各温度点的松粉颜色, 统计计算了色级指数, 随温度升高色级指数不断增大, 在 500℃及其以上达到最大值 6.00, 这种变化规律与镜质组反射率值所指示的热演化规律是一致的, 基本反映了地层中有机质的热降解过程。

表 5 热变质松粉颜色变化

Table 5 Color change of pine pollen during thermal metamorphism

加热温度 (℃)	样品 编号	R <sub>o</sub> (%)	松粉颜色			色 级 指 数
			本体	气囊	碎片	
未加热	SP <sub>0</sub>		浅黄—黄	浅黄		1.34
100	AP <sub>9</sub>		浅黄—黄	浅黄		1.59
150	AP <sub>10</sub>		黄—棕黄	黄		2.31
200	AP <sub>11</sub>		棕黄—棕	棕黄		3.24
250	AP <sub>1</sub>	0.31	棕—棕黑	棕		4.21
300	AP <sub>2</sub>	0.33	棕黑—黑	棕黑		5.33
350	AP <sub>3</sub>	0.95			棕—棕黑	4.85
400	AP <sub>4</sub>	1.58			棕黑—黑	5.06
450	AP <sub>5</sub>	1.88			棕黑—黑	5.87
500	AP <sub>6</sub>	2.00			黑	6.00
550	AP <sub>7</sub>	3.31			黑	6.00
600	AP <sub>8</sub>	3.84			黑	6.00

## 4 结论

松粉地史分布久远, 地理分布广且产量巨大, 具有很强的生烃能力, 是一种良好的生油母质, 其特性介于 I 型和 II 型干酪根之间, 接近于 I 型干酪根。松粉热变质中伴生的气体物包括烃类和非烃类, 烃类气体在 200℃时出, 400℃以后产率明显升高, 600℃达最大值 247m<sup>3</sup>/t。烃类气体以甲烷、乙烷和丙烷为主, 甲烷含量随温度升高不断增大, 最高达 49.86%。非烃气体以 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 为主。

松粉热解的液态烃包括轻烃和抽提物两部分。轻烃 250℃时出现, 随温度升高产率增

大, 450℃时达最高值 66.83kg/t, 之后又迅速下降, 主要产出阶段在 300℃至 500℃之间。轻烃组份以饱和烃、单环芳烃和双环芳烃为主。可溶抽提物主要产出在 400℃以下的较低温度段, 300℃点为最高峰, 产率达 98.4kg/t。抽提物中非烃和沥青质含量较高, 饱和烃与芳烃的含量随温度升高稳定增加, 最高分别达到 37%和 28%。

松粉在热变质过程中, 形态上的变化 200℃以下主要是收缩变小和纹饰的减弱, 收缩率可达 40%以上, 250℃时出现破裂, 300℃时本体与气囊脱离, 350℃以上完全破碎为碎片, 在 450℃以上的较高温度阶段碎片有融合增大现象。热变质中孢粉颜色不断加深, 未加热的原样和 150℃以下以黄色为主, 200℃~300℃以棕色为主, 350℃~450℃以棕黑色为主, 500℃以上均为黑色。各温度段松粉色度指数、镜质体反射率所反映的变化特征等与地层中干酪根及孢粉化石的热演化规律相一致。

研究工作中得到了中国科学院兰州地质研究所江德昕研究员、钱吉盛高级工程师和长庆油田石油勘探开发研究院张文正高级工程师的帮助。

收稿日期: 1995年2月2日

### 参 考 文 献

- [1] 刘炳仑, 1984, 孢子和花粉的“骨骼”——孢粉素, 科学实验, (2):37~38。
- [2] 关德师等, 1992, 烃源岩成烃过程热压模拟实验研究中若干问题讨论, 天然气地质研究, 北京:石油工业出版社, 209~217。
- [3] 朱神照, 1983, 孢粉化石色变与有机质的演化, 石油勘探与开发, (5):7~13。
- [4] 张金谈, 1989, 中国松科花粉形态研究, 植物研究, 9(3):87~98。
- [5] 杨天宇等, 1987, 岩石中有机质高温高压模拟实验, 石油与天然气地质, 8(4):380~389。
- [6] 郑国光等, 1985, 生油岩中孢粉化石色级标准的研究, 地球化学, (1):10~19。
- [7] 赵传本, 1988, 现代花粉热模拟试验与孢粉生油, 石油勘探与开发, (4):44~50。
- [8] 蒋辉, 1984, 松属花粉的显微结构观察, 植物研究, 4(4):137~143。
- [9] B. H. 格涅拉洛娃等, 李任之译, 1983, 古孢粉质的性质, 沉积矿床有机地球化学译文集, 北京: 科学出版社, 163~170。
- [10] Brooks J. et al., 1972, Geochemistry of sporopollenin, *Chemical Geology*, 10(1):69~87。
- [11] Pierart P. et al., 1981, Changes in sporopollenin during thermal treatment, *Organic maturation studies of fossil fuel exploration*, New York, 53~73。
- [12] Sengupta S., 1977, A comparative study of gradual degradation of exins, resulting from the effects of temperature, *Review of Palaeobotany and Palynology*, 24(5):239~246。

## Experimental Research of Thermometamorphic Process of Modern Pineal Pollens

<sup>1</sup> *Ji Liming*   <sup>1</sup> *Zhang Xiaobao*   <sup>2</sup> *Wang Shaofei*

<sup>1</sup> (Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

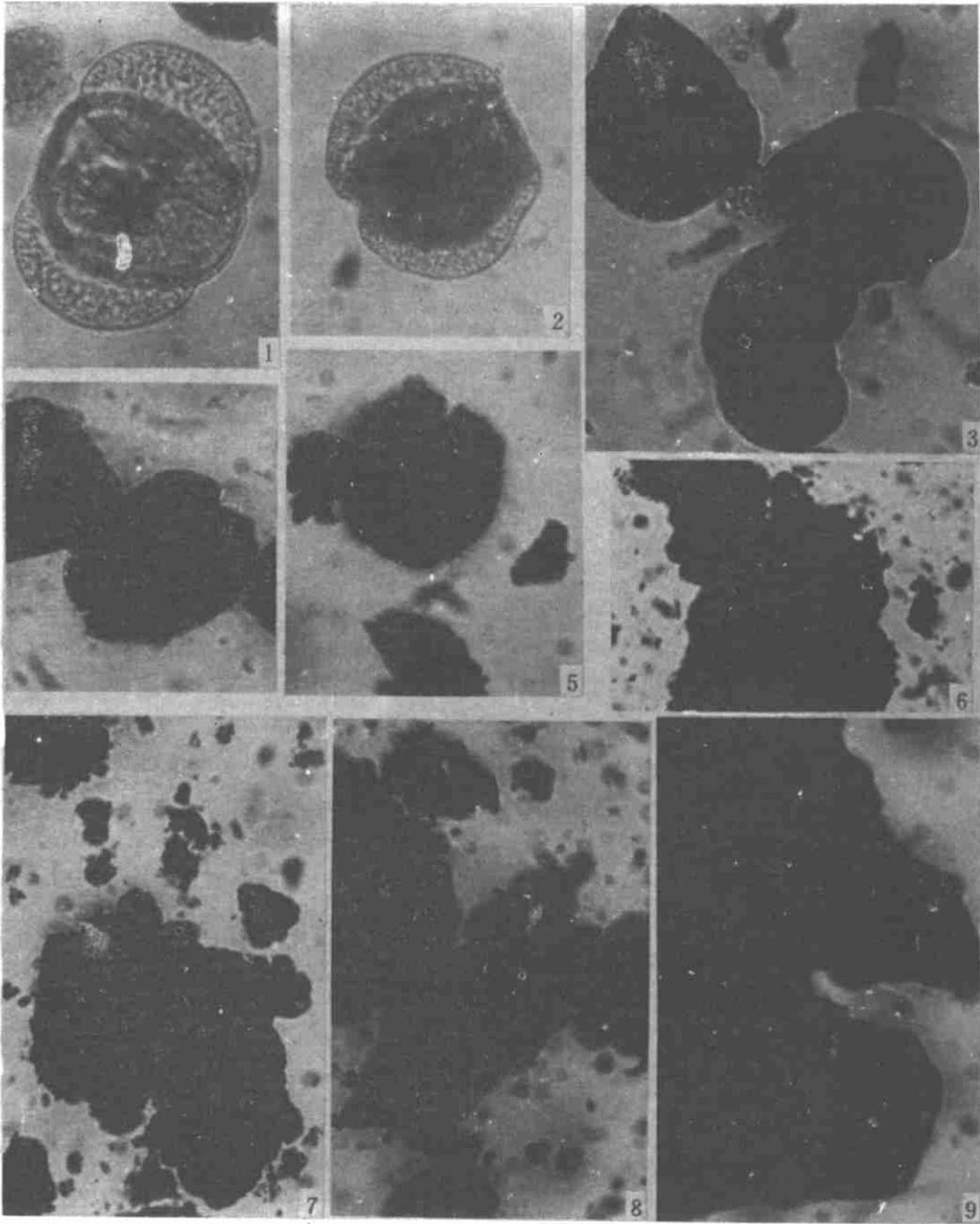
<sup>2</sup> (Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Changqing Oilfield, Qinyang 745101)

### Abstract

By means of thermal modeling of compound samples which are composed of kaolinites and modern pineal pollens, the thermometamorphic process of modern pineal pollens were successively revealed, the products of solids, liquids and gases produced during the thermal degradation were quantitatively gathered, the geochemical characteristics of the products were primarily researched, and the shapes and colours of the pineal pollens during the thermometamorphic process were carefully observed.

The gas products of the thermolysis of the pineal pollens included hydrocarbons and non-hydrocarbons. The products of hydrocarbon gases occurred at 200°C, clearly going up above 400°C, up to its maximum (247m<sup>3</sup>/t) at 600°C. The relative content of the hydrocarbon gases increased with the increase of temperatures, reaching its maximum (55.77%) at 500°C. The hydrocarbon gases were mainly composed of methane, ethane and propane with minor amount of butane. The non-hydrocarbon gases predominantly consisted of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> with certain amount of CO and N<sub>2</sub>. The liquid products of the thermolysis are water, light hydrocarbon and extracts. The light hydrocarbons appeared at 250°C, their production went up with the increase of the temperatures, up to their maximum at 450°C (66.83kg/t), and then dropping rapidly. The components of light hydrocarbons were mainly saturated hydrocarbons, monocyclic aromatic hydrocarbons and dicyclic aromatic hydrocarbons. The extracts were mainly produced at the temperatures below 400°C, the production of them reached its maximum (98.4kg/t) at 300°C. The extracts contained higher quantities of non-hydrocarbons and asphaltenes. The content of the saturated hydrocarbons and aromatic hydrocarbons rose with the temperatures increasing, up to their highest of 37% and 29% respectively.

During the thermometamorphic process of the pineal pollens the shapes of them mainly shrank and became small in the period of low temperatures, appearing fissures at 250°C, their sacs separating from their bodies at 300°C, and crushing completely at 350°C. Their colours darkened with the temperatures rising, being yellow below the temperatures of 150°C, brown at the temperatures of 200°C~300°C, brown black at 350°C~450°C and black above 500°C. The colour index and vitrinite reflectance of the pineal pollens also increased with the increasing of the temperatures.



不同热模拟温度点经热变质、降解和破碎的松粉粒及其碎片。照片均放大 600 倍。图版 I-1 150°C 图版 I-2 200°C 图版 I-3 250°C 图版 I-4 300°C 图版 I-5 350°C 图版 I-6 400°C 图版 I-7 450°C 图版 I-8 500°C 图版 I-9 600°C