

南宁盆地第三系木质褐煤中 三萜类化合物的热模拟研究^①

夏燕青 罗斌杰 王春江

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 本文通过热模拟实验揭示了木质褐煤中综合有机母质与干酪根在热演化过程中形成五环三萜类和 8, 14-断萜烷的差异, 并探讨了这两类化合物的地球化学意义。综合有机母质生成的五环三萜类数量多、化合物种类也多, 干酪根降解生成的数量小、化合物种类也少; 8, 14-断萜烷主要由非干酪根物质转化而成, 干酪根降解基本上不生成这类化合物。萜烷参数 T_s/T_m 、 $C_{31}\alpha\beta/22S/22(S+R)$ 、 $C_{32}\alpha\beta/22S/22(S+R)$ 和 8, 14-断萜烷参数 $C_{27}8\beta(H)/8\alpha(H)$ 、 $C_{28}8\beta(H)/8\alpha(H)$ 是良好的热演化指标; 萜烯和生物萜烷同时存在或生物萜烷单独存在分别指示未成熟和低成熟。

关键词 木质褐煤 五环三萜类 8, 14-断萜烷 热模拟

第一作者简介 夏燕青 男 33 岁 副研究员 博士 有机地球化学

80 年代以来, 对于未成熟油的深入研究使人们逐渐认识到非干酪根物质转化对石油生成的重要性。然而在自然界, 干酪根和非干酪根物质是混在一起而共同演化的, 所以很难区别两者生成油气的特征。现行模拟实验方法除了在加水、加压、加催化剂等方面有所不同外, 使用全样(包括干酪根和非干酪根)模拟不同温度条件下生成油气的基本点是相同的, 这样虽能比较客观地模拟自然界油气生成的过程, 却仍然不能揭示干酪根、非干酪根生成油气的贡献。鉴于此, 作者设计了 Y、Z 两个系列实验, 其中 Z 系列专门研究各阶段干酪根降解, 这样便不仅能较全面而且较深入地了解油气生成的过程, 而对三萜类化合物的认识水平也有了提高。

1 样品及实验

1.1 样品

样品为南宁盆地第三纪木质褐煤, 有机碳含量为 61.05%, 镜质体反射率 $R_o=0.32\%$ 。其煤岩显微组分: 镜质体 87.05%, 壳质组 2.01%, 惰质组 2.05%, 无机矿物 8.89%。

1.2 实验条件

样品粉碎至 120 目, 称重后装入热釜, 在马福炉中加热, 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℃和 700℃。

① 本研究为国家科委重点资助项目(名称: 陆相生油)
收稿日期: 1995-12-07

样品在每个温度点恒温 72 小时。

加热分两组进行。Y 组为一次性加热, 就是把原始样品称取 10 份, 装入 10 个热釜中, 分别在 10 个温度点上加热, 其编号为 Y 加温度数值, 如 Y250、Y300 等。Z 组为分阶段加热, 就是同一样品经历从低温到高温各个温度阶段, 每一个阶段结束后都提取其气、液产物, 样品编号方法与 Y 组相同。Y 系列实验反映综合有机母质, 包括干酪根和非干酪根有机质两部分的热演化过程, Z 系列实验则仅反映干酪根降解过程。所以, Y 系列实验包容了 Z 系列实验, Z 系列实验可以帮助深入认识 Y 系列实验, 即综合有机母质的演化过程。

1.3 产物分析与测试

样品加热后, 先用加热—冷凝法收集轻质油, 然后用氯仿在索氏抽提器中回流 72 小时提取沥青 A。再将氯仿沥青 A 分离成沥青质、烷烃、芳烃和非烃(用 60—90℃ 沸程石油醚沉淀出沥青质; 石油醚溶解物通过 3:1 硅胶、氧化铝充填色谱柱进一步分离, 用 60—90℃ 沸程石油醚冲洗出烷烃, 用二氯甲烷冲洗出芳烃, 用乙醇冲洗出非烃)。

烷烃 GC-MS 分析采用 HP5890A 气相色谱仪和 HP5988

型四极矩质谱仪, SE-54 弹性石英毛细管色谱柱 (50 m×0.32 mm), 高纯 He 载气, 程序温度 80℃ $\frac{5^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 200℃ $\frac{3^\circ\text{C}}{\text{min}}$ 300℃ 恒温 15 分钟, 色谱气室温度 300℃, 质谱离子源:

EI 源, 离子源温度 250℃, 离子源电离能 70eV。

2 结果与讨论

实验产物中检测到的三萜化合物主要是藿烷、藿烯和 8, 14-断藿烷。下面将对这些化合物的生成、演化及其地球化学意义做一探讨。

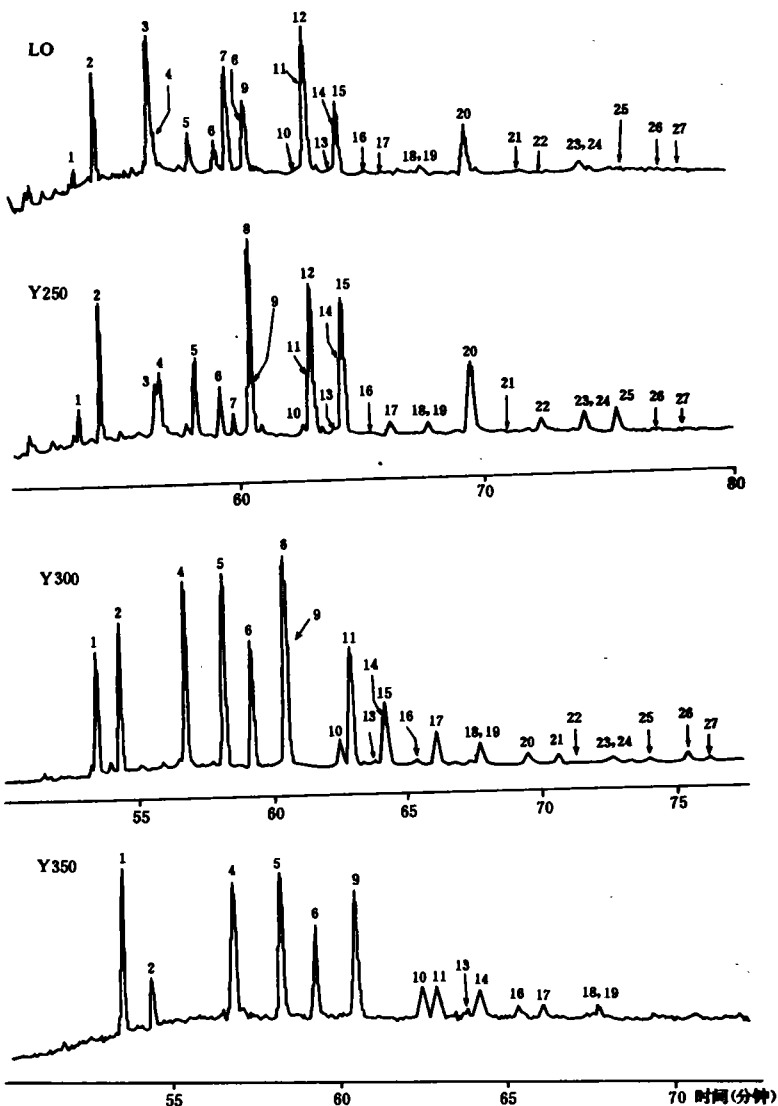


图 1 Y 系列藿烷和藿烯 m/z 191 质量色谱图
Fig.1 M/Z 191 mass chromatogram for hopanes and hopenes of Y series

2.1 藿烷与藿烯的生成与演化

在 m/z 191 质量色谱图中最多可以检出 27 个峰 (图 1, 2), 根据出峰位置与前人资料对比并借助质谱数据来确定所代表的化合物^[1] (表 1)。

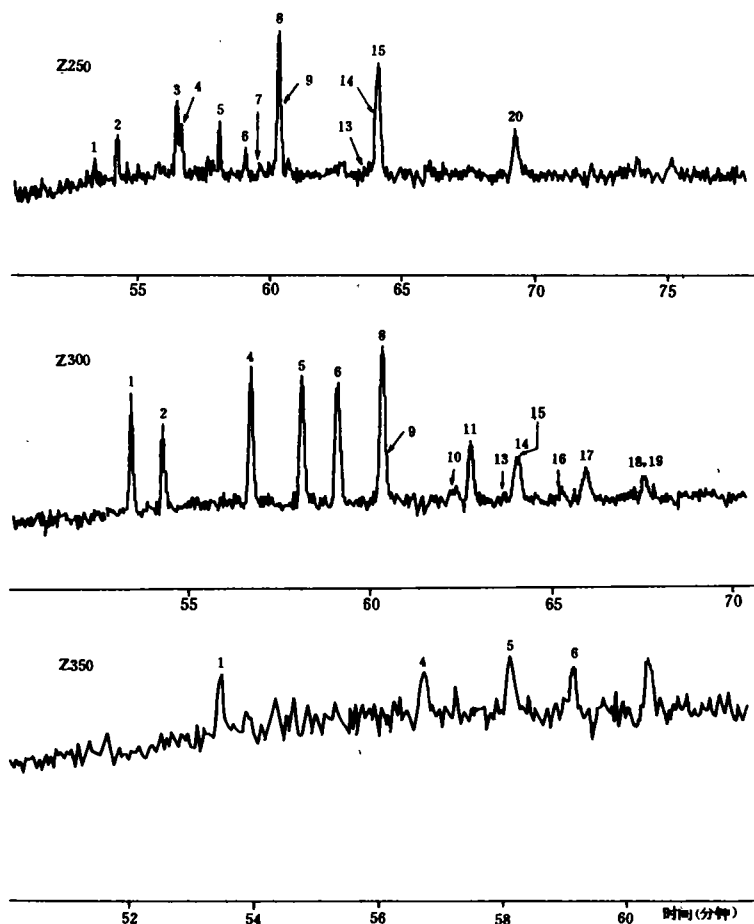


图 2 Z 系列藿烷和藿烯 m/z 191 质量色谱图

Fig. 2 M/Z 191 mass chromatogram for hopanes and hopenes of Z series

表 1 藿烷和藿烯鉴定表

Table 1 Identification of hopanes and hopenes

峰号	分子量	分子式	名称
1	370	$C_{27}H_{46}$	17 α (H) -22, 29, 30-三降藿烷 (Ts)
2	370	$C_{27}H_{46}$	17 β (H) -22, 29, 30-三降藿烷 (Tm)
3	396	$C_{29}H_{48}$	降藿烷
4	398	$C_{29}H_{50}$	17 α (H), 21 β (H) -30-降藿烷
5	398	$C_{29}H_{50}$	17 β (H), 21 α (H) -30-降藿烷
6	412	$C_{30}H_{52}$	17 α (H), 21 β (H) -藿烷
7	410	$C_{30}H_{50}$	藿烯
8	398	$C_{29}H_{50}$	17 β (H), 21 β (H) - (生物) 藿烷
9	412	$C_{30}H_{52}$	17 β (H), 21 α (H) -藿烷

峰号	分子量	分子式	名称
10, 11	426	C ₃₁ H ₅₄	17 α (H), 21 β (H) -31-升藿烷 (22S 和 22R)
12	410	C ₃₁ H ₅₂	藿烯
13, 14	426	C ₃₁ H ₅₄	17 β (H), 21 α (H) -31-升藿烷 (22S 和 22R)
15	412	C ₃₀ H ₅₂	17 β (H), 21 β (H) - (生物) 藿烷
16, 17	440	C ₃₂ H ₅₆	17 α (H), 21 β (H) -31, 32-二升藿烷 (22S 和 22R)
18, 19	440	C ₃₂ H ₅₆	17 β (H), 21 α (H) -31, 32-二升藿烷 (22S 和 22R)
20	426	C ₃₁ H ₅₄	17 β (H), 21 β (H) - (生物) 藿烷
21, 22	454	C ₃₃ H ₅₈	17 α (H), 21 β (H) -31, 32, 33-三升藿烷 (22S 和 22R)
23, 24	454	C ₃₃ H ₅₈	17 β (H), 21 α (H) -31, 32, 33-三升藿烷 (22S 和 22R)
25	440	C ₃₂ H ₅₆	17 β (H), 21 β (H) - (生物) 藿烷
26, 27	468	C ₃₄ H ₆₀	17 α (H), 21 β (H) -31, 32, 33, 34-四升藿烷 (22S 和 22R)

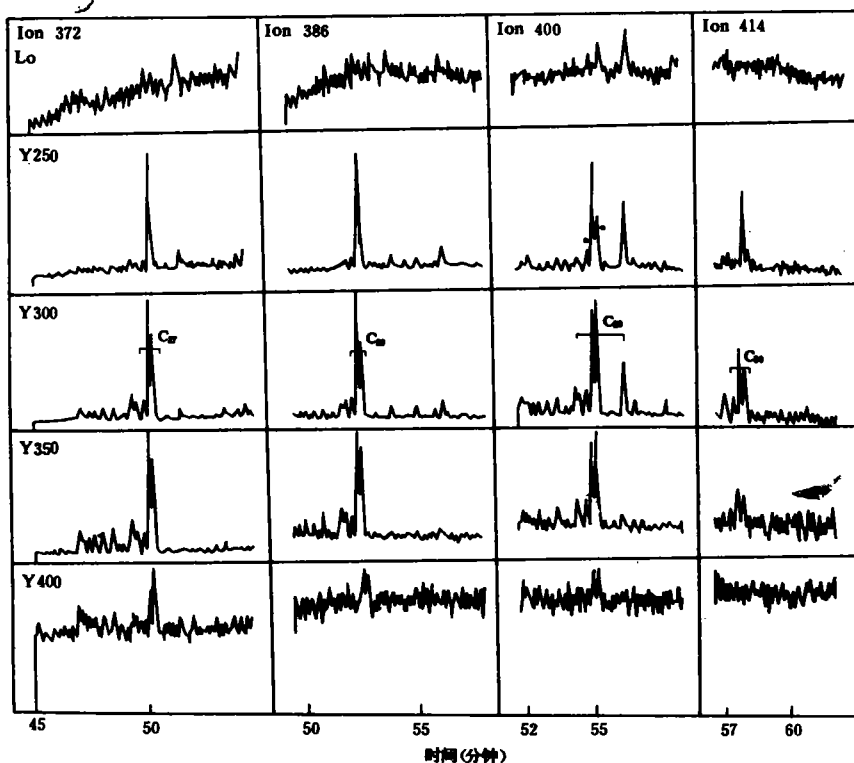


图 3 8, 14-断藿烷质量色谱图

Fig. 3 Mass chromatogram for 8, 14-secohopanes of Y series

在 Y、Z 两个系列实验产物中均检测出藿烷和藿烯。然而两个系列有很大差别：在化合物种类上，Z 系列检出的藿烷和藿烯化合物数量比 Y 系列少，Y250 中出有 27 个峰，Z250 中仅检出 1—15 号和 20 号等 13 个峰；Y300 中除 3、7 和 12 号以外检出其他 24 个峰，而 Z300 中则缺少 3、7、12 号和 20—27 号，只检出其余 16 个峰；Y350 中 3、7、8、12、15 号和 20—27 号 13 个峰缺失，检出其余 14 个峰，Z350 中仅检出 1、4、5、6 和 8 号共 5 个峰 (图 1 和图 2)。从具体化合物种类来看，Z 系列与 Y 系列最大的差别表现在藿烯和 C₃₃ 以

上碳数的藿烷上,在原样中,3、7和12号三个藿烯峰为最高的几个峰,Y250也较高,而Z系列中仅在Z250中检出3和7号两个很低的藿烯峰;在数量上,Z系列中检出的藿烷和藿烯丰度比Y系列中的相同化合物小。这些都说明,非干酪根物质可能是这类化合物的主要来源。

Ts和Tm, $C_{31}\alpha\beta$ (22S)与 $C_{31}\alpha\beta$ (22R), $C_{32}\alpha\beta$ (22S)与 $C_{32}\alpha\beta$ (22R)常成对出现,前者热稳定性高于后者,在热演化过程中后者逐渐转变为前者,因而它们之间的比值常用做成熟度指标。在Z系列中, $C_{32}\alpha\beta$ (22S)和 $C_{32}\alpha\beta$ (22R)没有出现, $C_{31}\alpha\beta$ (22S)和 $C_{31}\alpha\beta$ (22R)仅在Z300中稍有一些,在Z250和Z350中均未出现,只有Ts和Tm较多。Ts和Tm相比,在250℃时前者约为后者一半,300℃时前者多于后者,350℃时仅有Ts而无Tm。在Y系列中这三对化合物均出现,但也是Ts和Tm丰富。在原样和Y250中,Ts远少于Tm,Y300中Ts仍少于Tm,Y350中Ts才多于Tm。这些结果表明,干酪根降解产物中藿烷成熟度指标偏大。

2.2 8, 14-断藿烷的生成与演化

Y系列中检测出分子离子为372、386、400和414的8, 14-断藿烷(图3)。总的来看,这类断藿烷丰度很低,原样中没有 C_{27} 断藿烷,250℃开始出现。

C_{28} 的变化情况与 C_{27} 相似,也是250℃时开始生成,300℃时丰度稍有增大,350℃时下降,400℃时再升高,即随热作用增大 C_{27} 和 C_{28} -8, 14-断藿烷相对丰度增大。

在原样中检测到了 C_{29} ,是该类断藿烷中唯一的,这也表明,低温下微生物活动也可以使藿烷立体构型中较弱的8, 14C-C键裂开,那么别的是否也是这样?或许它们的丰度太低没能检测到。

原样中无 C_{30} ,它从250℃开始出现,400℃时消失。

Z系列中没有检测出8, 14-断藿烷,这至少说明两个问题,(1)干酪根降解基本上不直接生成这类化合物,(2)因为Y、Z两系列中都有藿烷类存在,在同样的温度条件下Y系列中有8, 14-断藿烷生成而Z系列没有,说明这些阶段8, 14-断藿烷的生成并非缘于藿烷断裂。Y系列中400℃时藿烷等消失,而8, 14-断藿烷却有(相对)高的丰度,说明它们可能部分缘于藿烷的转变。温度过低(<250℃)或温度过高(>400℃)均不利于8, 14-断藿烷的生成。能量过低不足以破坏8, 14-碳键,能量过高不仅8, 14键开裂还促使11, 12键开裂,形成低分子双环化合物。

如此看来,8, 14-断藿烷的生成可能有三种方式,一是生物—化学作用,二是非干酪根物质的转变,三是藿烷类的转化,其中以非干酪根物质转化为主。

2.3 藿烷、藿烯和8, 14-断藿烷的地球化学意义

藿烷、藿烯和8, 14-断藿烷都有较强的热演化和环境的指示功能^[2],本文不涉及环境问题,主要讨论其热演化意义。

在五环三萜类中,藿烯最不稳定,它在250℃以下条件中有很高的丰度,但在300℃时消失,所以它是良好的不成熟或低成熟的指标。生物藿烷也不太稳定,高于300℃时即消失,故也可以用作低成熟指标。

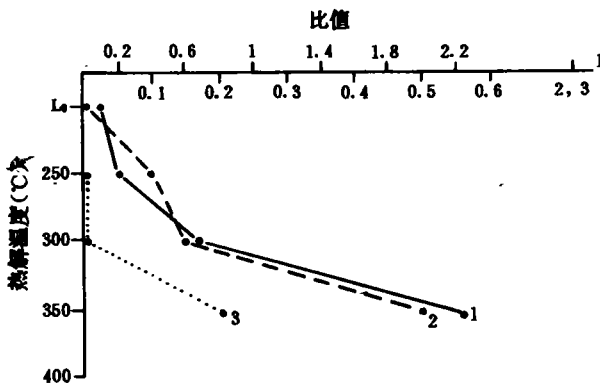
Y系列接近自然状态,故在Y系列中选取了三个藿烷参数和两个8, 14-断藿烷参数做为热演化指标(表2,图4和图5)。从图中可以看出,Ts/Tm和 $C_{31}\alpha\beta$ 22S/22(S+R)两个参数随温度升高而增大,但以300℃为转折点快速增大; $C_{32}\alpha\beta$ 22S/22(S+R)从250℃至

300℃保持不变, 也是以 300℃为转折点快速增大; $C_{27}8\beta(H)/8\alpha(H)$ 和 $C_{28}8\beta(H)/8\alpha(H)$ 两个参数大体上随温度升高先是快速变小, 以 300℃为转折点, 低速减小, 这五个参数的变化均以 300℃为转折点。根据综合研究, 300℃有机质处于低成熟阶段, 350℃时即进入成熟阶段, 所以这些参数能很好地反映这一变化。五个参数转折点的数值分别为 0.70、0.15、0.01、1.1 和 1.8。

表 2 藿烷和 8,14-断藿烷参数表

Table 2 Parameters of hopanes and 8,14-secohopanes

样品号 (温度) (℃)	藿烷参数			8,14-断藿烷参数	
	1	2	3	4	5
	T _s /T _m	C ₃₁ αβ22S/22(S+R)	C ₃₂ αβ22S/22(S+R)	C ₂₇ 8β(H)/8α(H)	C ₂₈ 8β(H)/8α(H)
L0	0.10	0.01	—	—	—
Y250	0.23	0.10	0.01	3.5	3.7
Y300	0.70	0.15	0.01	1.1	1.8
Y350	2.25	0.50	0.20	1.2	1.1
Y400	—	—	—	0.7	1.0



1. Ts/Tm 2. C₃₁αβ22S/22 (S+R) 3. C₃₂αβ22S/22 (S+R) 4. C₂₇8β (H) /8α (H) 5. C₂₈8β (H) /8α (H)

图 4 热演化过程中藿烷参数变化

Fig. 4 Variation of hopane parameters during thermal evolution

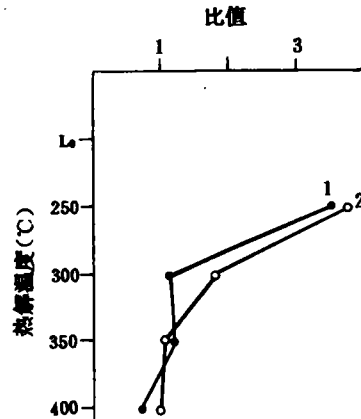


图 5 热演化过程中 8, 14-断藿烷参数变化

Fig. 5 Variation of 8, 14-secohopane parameters during thermal evolution

结 论

综上所述可以得出以下结论:

- 1) 藿烷的生成作用主要有两个, 一是干酪根降解, 二是非干酪根物质转变。
- 2) 藿烯主要由非干酪根物质转变而成。
- 3) 8, 14-断藿烷可能主要由非干酪根物质转变而成。
- 4) 藿烷参数 Ts/Tm、C₃₁αβ22S/22 (S+R)、C₃₂αβ22S/22 (S+R) 和 8, 14-断藿烷参数 C₂₇8β (H) /8α (H)、C₂₈8β (H) /8α (H) 是良好的热演化指标。

感谢 本文曾得到孟仟祥同志的大力帮助, 在此致谢。

参 考 文 献

- [1] 史继扬等. 五环三萜烷的物源和演化. 沉积学报, 1991, 9 (增刊): 26—33.
 [2] 段毅等. 现代沼泽沉积物中五环三萜类的组成特征. 沉积学报, 1993, 11 (3): 82—87.

A Study on Triterpenoids in the Tertiary Wood Brown Coal from Nanning Basin by Means of Pyrolysis

Xia Yanqing Luo Binjie and Wang Chunjiang

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

Pyrolysis was done by two methods, the Y series of experiments showed the process of comprehensive original organic matter evolved and the Z series showed the process of only kerogen evolved. The comprehensive original organic matter was composed of non-kerogen matter and kerogen, so based on the two series of experiments we can study deeply how triterpenoids are generated and how they change.

From the result of pyrolysis, this paper showed the differences between the comprehensive original organic matter generated from both non-kerogen matter and kerogen and from only kerogen, and approached geochemical significance of the triterpenoids.

The comprehensive original organic matter generated much more pentacyclic triterpenoids than kerogen did, so most pentacyclic triterpenoids were yielded by the non-kerogen matter. In Z series, there were no 8, 14-secohopanes, it's clear that the kerogen didn't yield 8, 14-secohopanes. In Y series, when the temperature was 400 °C, the pentacyclic triterpenoids disappeared but 8, 14-secohopanes remained and were abundant, so the pentacyclic triterpenoids changed into 8, 14-secohopanes in high temperature.

Hopanes, hopenes and 8, 14-secohopanes are all able to indicate maturity. At 250 °C hopenes were very abundant, but at 300 °C they disappeared, so they can indicate immaturity. Biohopanes are instable, too, when it was 350 °C they disappeared, so they can indicate low-maturity. Three hopanes parameters and two 8, 14-secohopane ones were calculated. With the rising of the temperature, the two parameters T_s/T_m and $C_{31}\alpha\beta/22S/22 (S+R)$ increased slowly in the beginning, but when the temperature exceeded 300 °C, the parameters increased quickly; when it changed from 250 °C to 300 °C, the parameter $C_{32}\alpha\beta/22S/22 (S+R)$ remained the same, but when it was higher than 300 °C, it increased quickly; the two 8, 14-secohopanes parameters $C_{27}8\beta (H) / 8\alpha (H)$ and $C_{28}8\beta (H) / 8\alpha (H)$ decreased quickly when it was lower than 300 °C, and decreased slowly when it was higher than 300 °C. The five parameters all varied greatly at 300 °C, so they are nice maturity indexes.

Key words: wood brown coal pentacyclic triterpenoids 8, 14-secohopane pyrolysis