

# 胜利油田孤岛原油中有机硅化合物的发现及其石油地质意义

张世英<sup>1</sup> 张景廉<sup>2</sup> 张平中<sup>3</sup>

<sup>1</sup> (中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

<sup>2</sup> (中国石油天然气总公司西北地质研究所, 兰州 730000)

<sup>3</sup> (中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室, 兰州 730000)

**提 要** 采用溶剂萃取法从胜利油田孤岛原油中分离得到浓缩的含氧化合物,再用柱色谱分离得到有机硅及其它组分。用红外、电子能谱、气相色谱-质谱法分离鉴定了有机硅组分。鉴定出的有机硅化合物有硅  $\text{Si}_3\text{-Si}_7$  的甲基硅氧烷和  $\text{Si}_3\text{-Si}_5$  的环甲基硅氧烷以及三甲基硅的衍生物。资料表明:在高等和低等生物体中还不能肯定含有  $\text{Si-C}$  键的有机化合物。因此,原油中有机硅化合物的发现是原油无机成因的一个证据。本文还简要讨论了位于渤海湾盆地孤岛原油的无机成因的地质环境及其石油地质意义。

**关键词** 有机硅化合物 原油 无机成因 胜利油田

**分类号** P 618.130.1

**第一作者简介** 张世英 男 62岁 副研究员 有机化学

陈如照等<sup>[1]</sup>和张世英等<sup>[2,3]</sup>曾报道过中国一些油田原油中鉴定出元素有机硅化合物,但均没有深入讨论其成因。本文从胜利油田孤岛原油中浓缩分离出有机硅化合物,并用红外光谱、电子能谱、色-质谱等技术分离、鉴定,获得了可靠的定性结果。这一发现使原油的无机成因又多了一个证据。本文在此基础上提出了有机硅化合物形成的可能途径,并讨论了渤海湾盆地孤岛原油生成的地质环境

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

(1) 油 样 油样为孤岛稠油,油田提供的分析数据如下:

含胶 (%) : 41.85, 含蜡 (%) : 4.42,  
比重  $D_4^{20}$  : 0.9717, 粘度 (50℃) : 1429厘泊,  
凝固点: -7℃, 酸值: 2 mg KOH/g 原油;  
馏程: 初馏点为 152.5℃, 200℃时为 0.69%,  
300℃时为 10.41%。

(2) 各种试剂均系分析纯并用硅胶处理或重新蒸馏,水为蒸馏水

(3) 柱色谱分析使用小于 240目的青岛细孔硅胶小球。在 900℃扩孔活化 4小时

### 1.2 原油中有机硅化合物的分离鉴定方法

采用萃取法,从原油中浓缩出有机硅和其它含氧化合物,然后经柱色谱分离成窄馏分并进行波谱鉴定

(1) 按文献<sup>[3]</sup>的方法,用 2% KOH乙醇溶液与水 ( $V/V=1:1$ ),从油样中萃取出浓缩的含氧化合物。

(2) 用柱色谱分离浓缩的含氧化合物。分离柱为  $0.8 \times 120$  cm 的玻璃柱。填充物硅胶与样品比为 100:1;样品用苯溶解进柱,用溶剂冲洗(见表 1)冲出馏分,用折光法和薄层色谱法配合监测

(3) 用红外光谱,电子能谱和色-质谱鉴定柱色谱馏分。

(4) 将红外鉴定出的有机硅组分,在过量甲醇存在下,以三氟化硼乙醚络合物作催化剂,在室温下进行甲酯化。用色-质谱鉴定甲酯化产物。仪器为 MS-V G7070E 质谱计, GC-DN AN I3700 气相色谱仪。弹性石英毛细管柱  $0.25 \text{ mm} \times 25 \text{ m}$ , 内涂交联型 SE-30 固定液。色质分析条件是 EI 源 电子能量 700eV, 加速电压 6kV, 离子温度 200℃, 接口温度 300℃。色谱柱在 180℃下, 恒温 4 分钟后, 以 1.5℃/min 升温到 300℃至样品出完 载气为氦气。

## 2 结果

### 2.1 萃取出的浓缩含氧化合物的鉴定

浓缩含氧化合物的红外光谱图中,有羧基  $1711\text{ cm}^{-1}$ ,羟基  $3200\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ ,羰基  $945\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰并有  $1219\ 1284\ 1562\ 1649\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰,表明除含有脂肪酸外,还含有双键或芳香酸、酯以及反映

有机硅化合物的  $810\ 1020\ 1260\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰。

浓缩含氧化合物经柱色谱分离后,用红外光谱鉴定出化合物类型的官能团(见表1)。对含有有机硅组分,用电子能谱核证了 Si-C键的存在并进行了硅(3.8%),碳(83.4%),O(12.8%)的原子定量<sup>[1]</sup>。柱分离的结果列在表1中。

表1 浓缩含氧化合物柱色谱分离结果

Table 1 Column Chromatographic Separation of concentrated oxygen-containing compounds from crude oils

馏分编号	冲洗液体积数 (ml)	馏分重量 (g)	馏分百分含量 (%)	主要官能团
Ls-1	正己烷 200	0.0801	33.28	烷 烃
Ls-2	苯 200	0.0400	16.61	- C= C-, - Si- O- Si-, - Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , - Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Ls-3	苯: 乙醚 95: 5 150	0.0202	8.32	- C= C-, ph- O H, C- O- C-, - C= O
Ls-4	苯: 乙醚: 乙醇 85: 5: 10 250	0.0411	17.10	- C= O, - C- O H, - C= C-, - C- OH
Ls-5	苯: 乙醇: 乙酸 89: 10: 1 100	0.0223	9.30	- C= O, - C- O H, - C= C-, - C- OH
Ls-6	苯: 乙醇: 乙酸 89: 10: 1 100	0.0063	2.60	- Si- O- Si-, - Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , - Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , - C= C-, - C= O - C- O H, - C= C-
Ls-7	苯: 乙醇: 乙酸 85: 14: 1 300	0.0202	8.32	- C- N-, - C= O - NH-, - C= C-
损耗量		0.0105	4.36	
备注	样品重= 0.2407g			

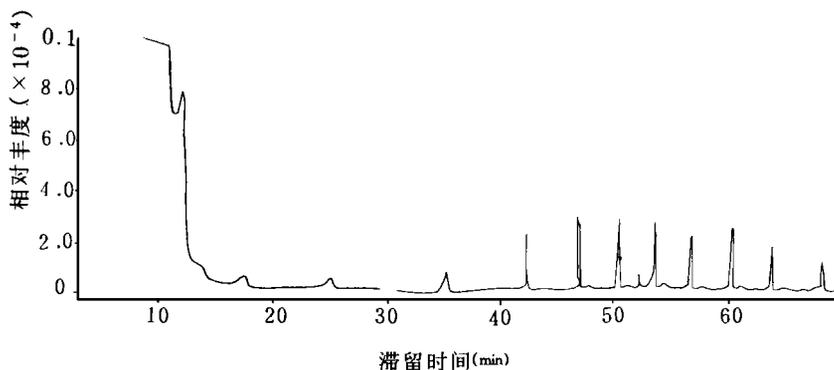


图1 馏分 Ls-2的气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatogram of the Ls-2 fraction

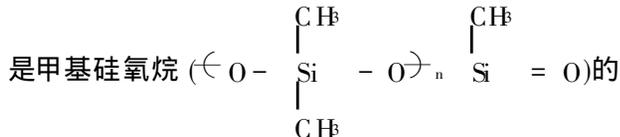
### 2.2 有机硅化合物馏分 L<sub>s</sub>-2, L<sub>s</sub>-6的色-质谱分析结果

馏分 L<sub>s</sub>-2的气相色谱图见图 1 馏分 L<sub>s</sub>-2 L<sub>s</sub>-4-5-6混合后的甲酯化合物色-质分析的总离子流图见图 2

用常规数据处理——计算机处理数据并检索,根据质谱裂解规律和标准图谱对照,确定各组分的化学式和化合物名称其结果列在表 2中。

从表 2中的化合物结构看出原油内的硅的有机

化合物是以甲基硅氧烷和甲基硅取代的硅有机化合物为主,与从月球土壤中<sup>[4]</sup>鉴定出的硅有机化合物



类型相同,同时在其它原油中<sup>[1,2,3]</sup>发现的硅有机化合物也是以甲基硅氧烷和甲基硅的衍生物为主,说明原油中的有机硅化合物的类型基本相似。

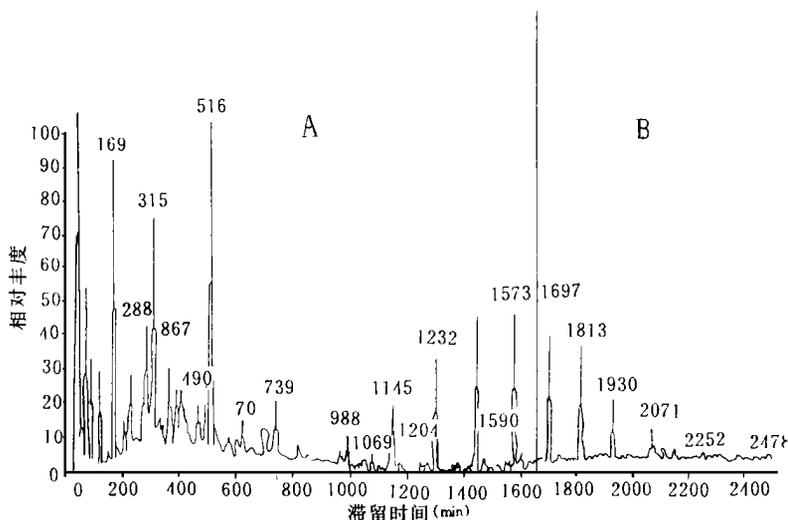


图 2中 A区为有机酸甲酯的出峰区 B区为有机硅化合物出峰区

图 2 馏分 L<sub>s</sub>-2, L<sub>s</sub>-4, L<sub>s</sub>-5, L<sub>s</sub>-6混合甲酯总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatogram of the mixing methylester of L<sub>s</sub>-2, L<sub>s</sub>-4 and L<sub>s</sub>-6 fractions

原油中含有硅,通常是同 SiO<sub>2</sub>的胶态粒子相联系。但是,在仔细清洗过的石油中发现有硅,同时用电子显微镜研究没有查到任何大于 50Å 的粒子<sup>[3]</sup>,指出石油馏分中含有不少量的挥发性的硅有机化合物。

## 3 讨 论

### 3.1 生物体中尚没有有机硅化合物

在天然地下水中发现有含 Si-C键的有机硅<sup>[5]</sup>。然而,在高等和低等生物体中的硅是以硅酸体的形式充填于高等植物组织细胞中的非晶质二氧化硅<sup>[6]</sup>,不能肯定含有 Si-C键的有机化合物。在动物结缔组织间仅发现有 Si-O-C, Si-O-N的桥键。在鸟类组织中用有机溶剂萃取出酚和甾醇的原硅酸酯<sup>[7]</sup>。用甲基硅氧烷喂养土壤中一种细菌,该菌体含

有低分子量和高分子量的甲基硅氧烷化合物<sup>[7]</sup>说明该细菌能同化有机硅化合物,但至今尚不能肯定细菌能把无机硅转化为含 Si-C键的有机硅。由于在生物体内还不能确有 Si-C键的有机硅,而原油内存在有 Si-C键的有机硅,其来源是一个值得探讨的问题<sup>[3]</sup>,但是从目前的证据看,以 Si-C键的形式存在的碳只能源于地幔的下部<sup>[8]</sup>。

### 3.2 有机硅化合物形成的可能途径

原油内的碳氢化合物与金属碳化物有关。由金属碳化物水解生成炔、甲烷等的化学反应式:



其它气态的碳氢化合物



从地壳的元素组成来看除硅、铝、铁含量高以外

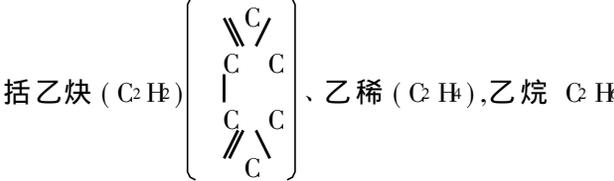
表 2 色 - 质谱分离鉴定出的元素有机硅化合物

Table 2 Elemental organosilicon compounds identified by GC-MS

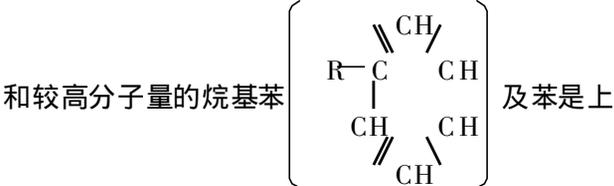
序号	基峰 M <sup>+</sup> / z	分子量 峰 M <sup>+</sup>	化合物名称	化学结构式
1	73	236	八甲基三硅氧烷	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$
2	73	310	十甲基四硅氧烷	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} \right)_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$
3	73	384	十二甲基五硅氧烷	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} \right)_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$
4	73	458	十四甲基六硅氧烷	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} \right)_4 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$
5	73	532	十六甲基七硅氧烷	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} \right)_5 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_3$
6	207	222	六甲基环三硅氧烷	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
7	281	296	八甲基环四硅氧烷	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si} \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} \end{array}$
8	355	370	十甲基环五硅氧烷	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si} \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} \end{array}$
9	81	96	二氟二甲基硅烷	$\text{F}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
10	73	102	三甲基乙基硅烷	$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
11	73	256	磷酸、甲基二(三甲基硅基)酯	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{P} \\   \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
12	73	300	2,5-呋喃二羧酸二(三甲基硅烷)酯	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \end{array} - \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
13	73 267	282	2,4-二(三甲基硅氧基)苯甲醛	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$
14	73	342	砷酸三(三甲基硅氧基)酯	$\text{AS} - \text{O} - \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} \right)_3$

二价金属钙、镁含量是八大最丰元素中次含量高的元素,  $M_2C_2$ 型化合物将是形成石油成分先要考虑的因素即乙炔、硅、铝等元素将是天然油气中主要成分甲烷来源的元素

在不同温度、压力和地层中不同矿物催化的条件下,乙炔可脱氢聚合成三聚乙炔,加氢聚合可形成烯烃、烷烃、芳烃。碳化钙( $CaC_2$ )水解生成乙炔,而沥青质主要由三聚乙炔和金属碳化物组成是上述论证的依据之一。用稀盐酸水解月球土壤<sup>[4]</sup>得到了包

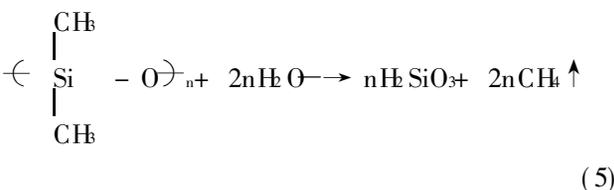
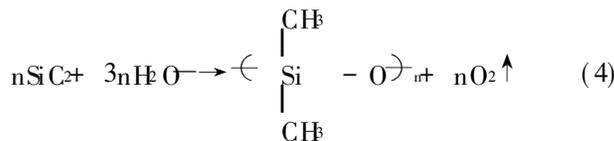


和甲烷( $CH_4$ )等由  $C_1 - C_4, C_{14} - C_{32}$ 的烷烃<sup>[7]</sup>和在 510和 700°C加水高温热解月球土壤得到了  $H_2, CH_4$



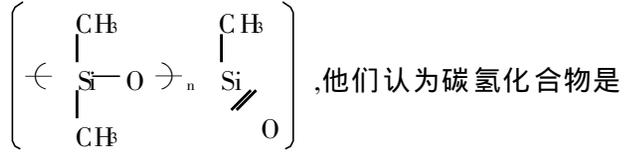
述推论的证明。

从原油中分离鉴定出的甲基硅氧烷类化合物的起源与岩石中的碳化硅有关。碳化硅( $SiC$ )和二碳化硅( $SiC_2$ )是还原剂,有还原和加成的双重反应性。还原水或加氢氧化均可形成甲基硅氧烷类化合物,它们与其它有机含氧化合物等作用生成甲基硅衍生物,其起源可能就在于此。在月球、地球等星球上均已探测到碳化硅<sup>[7]</sup>,原油中的二甲基硅氧烷类化合物在合适的环境下,发生水解产生甲烷。这个事实已在实验室得到证实。这可能是天然气和油藏中大量甲烷来源的主要途径之一。其近似的化学过程用化学反应式表示如下:



在月球土壤中发现碳氢化合物和甲基硅氧烷类

化合物的两个航天实验室<sup>[4]</sup>,是用稀盐酸水解月球土壤后,再用苯-甲醇萃取分析得到  $C_1 - C_4$ 的碳氢化合物和较高分子量的甲基硅氧烷



他们认为碳氢化合物是由金属碳化物水解而来,而二甲基硅氧烷是由太阳风中的碳轰击硅酸盐得到的碳化硅水解而来。但在水存在下,高温 510和 700°C热裂解月球土壤得到的是  $H_2, CH_4, CO_2$ 和较高分子量的芳烃,而未提到有甲基硅氧烷类化合物,证明(4)(5)反应式的推论是正确的

综上所述,从原油内分离鉴定出的甲基硅氧烷类有机化合物,强有力地支持和证明了天然气和石油的无机成因的假说

### 3.3 地质解释

胜利油区实为渤海湾盆地的一部分。闫敦实、王尚文等(1979)<sup>①</sup>提出新生代“华北运动”来描述该地区的第三纪块断运动。这种盆地为张应力所形成,经历多期的断陷向拗陷发育阶段,盆地内形成许多犁式正断层,而油气田则由这些断块构造控制。在断陷阶段以陆相湖盆沉积为主并有大量火山岩(玄武岩为主)发育;而在拗陷阶段,构造活动减弱,以河湖相或海相(大陆边缘)为主。在深部地壳结构上,则是异常地幔上隆。

罗志立则称之为“华北地裂运动”<sup>[9]</sup>。

当然,引起地幔上隆的原因,有的认为是有地幔柱,最近窦立荣等<sup>[10]</sup>还撰文论述这个问题。李德生<sup>[11]</sup>则认为与东部太平洋板块俯冲和南部印度洋板块向北推挤碰撞有关,罗志立也认为华北地幔上隆主要与太平洋板块新生代活动有关,并认为这种油气可能是无机成因的<sup>[9]</sup>。

最近,杜乐天<sup>[12]</sup>专门论述了胜利油田形成的地质背景。他指出,裂态环境、拉张背景、沿深断裂分布(郟庐断裂)的大地构造条件正是地壳减薄、拆离、韧性剪切带、铲状断裂构造发育,岩石圈由于裂隙、断裂发育变得高度可渗透性,而软流层上隆、幔升流上涌,烃碱流体上升,这些烃使盆地中有机干酪根发生氢化而形成石油天然气<sup>[13]</sup>。

① 闫敦实、王尚文等,1979,渤海湾含油气盆地断块活动与古潜山油气田形成。

但是,胜利孤岛油田 C-Si键有机化合物的发现,也可以通过“超基性岩劈裂模式”<sup>[14]</sup>或俯冲带地质背景下费-托地质反应合成<sup>①</sup>,该地区原油成因深入的研究正在进行中。但是,张景廉等<sup>①②</sup>对克拉玛依沥青、塔里木干酪根、沥青的 Pb-Sr-Nd 同位素体系的研究,则证明了这两个盆地的生油的物质极可能是源于下地壳和上地幔,并通过费-托反应而生成的。

### 参 考 文 献

- [1] 陈如熙,郑文儒,沈颖兰等.碱水驱油原油中乳化活性组分的研究.油田化学,1988,5(2): 121~128
- [2] 张世英,刘有邦,陈茂齐.河南油田原油中含氧化合物的分离与鉴定.石油学报(石油加工),1993,9(4): 100~107
- [3] 张世英,刘有邦,陈茂齐.原油碱水乳化活性组分研究.油田化学,1993,10(4): 342~347.
- [4] Genrke Charles, W Zumwalt and Robert W. Carbon compounds in lunar fines from Mare Tranquilitatis III organosiloxanes in hydrochloric acid hydrolysates. Proc Appl 10~11(Eleven) Lunar Sci conf 1970, 2 1845~56(Edited by Levinson A4) Pergamen New York Ny.

- [5] В.Ф.Кацццнов,В.С.Аксенов,В.И.Гцтов,“вeteroаоаоный,Копонентц Нефрей” Цждательство, <Наука>, 1983, с 174.
- [6] 王永吉,吕厚远.植物硅酸体研究及应用.北京:海洋出版社,1993.
- [7] М.Т.Воунок,Г.И.Зелжан,З.Иц.ЛЛУКЕЦЦК,КРЦЦЦЦ И Ж пкнь Пждательство, <Жццатне> Рцпц 63, 1978.
- [8] Deines P. Mantle carbon concentration, mode of occurrence and isotopic composition. In: Schidlowski M et al. (eds). Early organic evolution: implications for mineral and energy resources. Berlin: Springer-Verlag, 1992, 133~146.
- [9] 罗志立编著.地裂运动与中国油气分布.北京:石油工业出版社,1991,79~101.
- [10] 窦立荣,李伟,方向.中国陆相含油气系统的成因类型及分布特征.石油勘探与开发,1996,23(1): 1~6.
- [11] 李德生.中国东部含油气盆地的构造特征.石油勘探与开发,1982,9(2).
- [12] 杜乐天著.烃碱流体地球化学原理.北京:科学出版社,1996,392~399.
- [13] 沃里沃夫斯基,В.С著(任俞译).世界最大含油气盆地.北京:石油工业出版社,1991.
- [14] Szatmari P. Petroleum formation by Fischer-Tropsch synthesis in plate tectonics. AAPG Bull, 1989, 73(8): 989~998.

## The Discovery of Organo-Silicon Compounds in Gudao Crude oils from the Shengli Oilfield and Its Significance in the Petroleum Origin

Zhang Shiying<sup>1</sup> Zhang Jinglian<sup>2</sup> and Zhang Pingzhong<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup> (Northwest Institute of Petroleum Geology, CNPC, Lanzhou, 730020)

<sup>3</sup> (Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

### Abstract

The method of solvent extraction was employed to obtain concentrated oxygen-containing compounds from the Gudao crude oil and they were then separated by column chromatography packed with silica to get organosilicon compounds and other fractions. The organosilicon compounds were separated and identified by IR electron spectrum and GC-MS method.

**Key Words** organosilicon compounds crude oil abiogenic Shengli oilfield

① 张景廉,朱炳泉,张平中等.新疆克拉玛依乌尔禾沥青脉 Pb-Sr-Nd 同位素体系及成因演化.中国科学,1997,(待刊).  
张景廉,张平中.油气无机成因学说研究的新进展.地球科学进展,1997(待刊)

② 张景廉,朱炳泉,张平中等.塔里木盆地干酪根、沥青的 Pb-Sr-Nd 同位素体系及其成因演化.地质科学,1997,(待刊)