

文章编号:1000-0550(2004)增刊-0124-05

油气形成过程中一个最明显的氧化还原反应实例^①

——胡萝卜烷的形成

马素萍 贺建桥 夏燕青

(气体地球化学重点实验室中国科学院兰州地质研究所 兰州 730000)

摘要 人所熟知的胡萝卜烷由胡萝卜素加氢构成,在转化中需要消耗大量的氢,因而整个过程是非常典型的氧化还原反应。模拟实验揭示:胡萝卜烷的形成需要充足的还原剂;即使环境并非属于氧化,如果缺乏还原剂,胡萝卜素也不能转化成胡萝卜烷;含有饱和环的甾萜类是良好的还原剂。在有机质成烃过程中自始至终都有氢或氧等杂原子的加入与脱除,因此氧化还原反应贯穿于成烃的全过程。在很多情况下自身很容易遭受氧化的胡萝卜素居然能够在某些环境中成为氧化剂,那么有机酸、醇、酮等非烃可以还原转化成烃就更不应质疑了。

关键词 油气形成 氧化还原反应 胡萝卜烷

第一作者简介 马素萍 女 1978年出生 助理研究员 有机地球化学

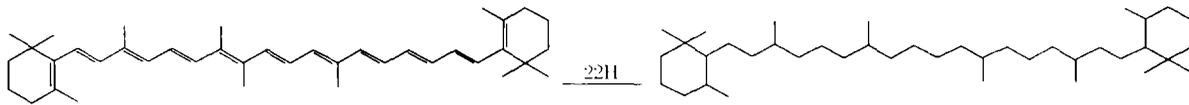
中图分类号 P593 **文献标识码** A

氧化还原是非常重要的化学反应类型^[1,2]。在无机化学中以电子得失或氧化数变化判断氧化还原反应存在与否,而在有机化学中则是以氢或氧及其它杂原子的加入与脱除考察氧化还原反应的属性与强度。油气的形成整体上属于有机化学过程,理应存在氧化还原反应,但是迄今对有机质发生氧化还原反应的认识多集中在生物死亡后在沉积、埋藏和成岩早期阶段微生物改造上^[3~7];郝芳等也研究了环境的氧化还原条件使有机质(干酪根)发生的不同程度的结构变化(主要是氧元素含量的变化)和之后的热演化特征^[8]。但在讨论微生物消失后油气形成时(这是油气形成的主体),所强调的主要是热的作用,近年来又考虑了矿物的催化作用,可以说现代油气形成理论就是关于不同类型有机质在不同温度、压力、寄居岩石和介质条件下降解、演化的模式组合。根据化学原理,我们认为氧化还原反应贯穿于油气形成的全过程,这些反应不仅存在于有机质与无机质之间,而且存在于有机质内部不同化合物之间。与沉积环境中早期存在的氧等无机质相比,有机质无疑是弱者,几乎各种有机化合物都可能在沉积和成岩早期阶段遭受氧化。可能正是这个原因,使人难以相信当沉积物埋藏到一定深度时有机质内部还能发生氧化还原反应。实际上某一物质的氧化性和还原性是相对的,和强氧化剂在一起它可能是还原剂,而和强还原剂在一起它又可能是氧化剂。在有氧阶段,所有有机质都可能成为还原剂,喜氧菌进行有氧呼吸,结

果是有机质遭受氧化破坏;在游离氧消失线至微生物消失线区间,厌氧菌进行厌氧呼吸,仍有部分有机质遭到氧化破坏。以上这些氧化还原反应都是公认的,目前经常谈到的氧化还原反应就是指的这种无机物被还原、有机物被氧化的反应,而关于有机质进入到热演化阶段后所发生的氧化还原反应,特别是有机化合物之间的氧化还原反应认识不多,生烃反应过程中的氧化还原反应还没有受到重视。实际上生烃过程就是氧化还原反应过程,因为始终都有氢或氧等杂原子的脱除与加入;芳烃的形成和分子之间的缩合反应属于氧化反应(分子释放出氢),而非烃的脱官能团生烃作用(氧化数变小并加入氢)、不饱和烃(主要是烯烃)向饱和烃的转化、气态烃的形成(分子中加入氢)则属于还原反应。油气形成过程中的氧化还原反应非常复杂,涉及的内容极为广泛,本文仅报道我们对胡萝卜烷——一类对环境与成熟度有重要指示意义的化合物在形成过程中的氧化还原反应的研究结果。

与生物物质中 β -胡萝卜素是胡萝卜素的主体相似,在石油或源岩沥青中 β -胡萝卜烷也是胡萝卜烷的主体,这就充分说明胡萝卜烷来源于胡萝卜素。胡萝卜素是高度不饱和的烯烃,具有共轭烯键,转化成相应的胡萝卜烷要加入数量很大的氢原子,如一个 β -胡萝卜素分子转化成 β -胡萝卜烷分子需要加入22个H原子;

^①气体地球化学重点实验室项目(油气形成过程中的氧化还原反应,编号:SJJ-01-08)资助
收稿日期:2003-11-29

 β -胡萝卜素 β -胡萝卜烷

显而易见,这是一个氧化还原反应,胡萝卜素肯定是氧化剂,那什么是还原剂呢?通过模拟实验我们对此问题给出了答案。

1 实验

1.1 实验样品

以 β -胡萝卜素、绿河页岩(美国)和抚顺油页岩为原始样品进行模拟实验,以揭示在 β -胡萝卜烷形成过程中的氧化还原反应机理。

所使用的 β -胡萝卜素为分析纯试剂;绿河页岩和抚顺油页岩均是采自新鲜剖面的样品, R_o 值分别为0.32%和0.30%。针对绿河页岩和抚顺油页岩的工作很多,研究资料非常丰富,这里不再做更多介绍。

1.2 实验方法与步骤

所有的样品加热都是在定量、装入玻璃管、抽真空并制成安瓿瓶后在马福炉中进行的。近年来国际上极为推崇加水模拟实验^[9~11],我们之所以没有使用此法是因为我们有充足的证据证明水可以和高压釜反应形成数量非常之大的氢气(详细研究结果另有报道),而有机质之间发生氧化还原反应的核心就是氢的转移,显然,这种条件下的实验结果无法说明问题。

具体步骤如下:三种样品分别在250℃、300℃和350℃三个温度点加热72 h。加热后待冷却至室温,击碎安瓿瓶,将反应后的样品连同玻璃碎片一起装入索氏抽提器,用氯仿抽提48 h。氯仿沥青“A”首先用石油醚沉淀分离出沥青质;其余石油醚溶解物质在硅胶/氧化铝(4:1)填充色谱柱上进一步分离,用石油醚冲洗出烷烃,用二氯甲烷冲洗出芳烃,用甲醇冲洗出非烃。

1.3 产物分析

对所有产物中的烷烃和芳烃进行色谱-质谱分析。色谱-质谱条件:连接HP5890A色谱仪和HP5988型四极矩质谱仪,色谱条件:SE54弹性石英毛细管柱(50 m×0.25 mm),氮气为载气,升温:始温80℃(4℃/min)至300℃,恒温30 min;质谱条件:电子轰击离子源,70 eV。化合物的鉴定依据质谱、相对保留时间与文献资料的对比来完成。

2 结果与讨论

2.1 β -胡萝卜素的热演化产物

β -胡萝卜素热演化产物中绝大部分是氯仿不溶

物,有少量的芳烃,没有 β -胡萝卜烷。这表明在没有充足的还原剂存在的环境中, β -胡萝卜素不可能转化成 β -胡萝卜烷,却非常容易缩合成大分子甚至是固体有机质。

2.2 绿河页岩和抚顺油页岩热演化产物

绿河页岩和抚顺油页岩热解产物中的烃类产出量及其饱和烃与芳烃的比例(饱/芳比)随温度的变化趋势不同(表1,图1)。前者烃类的数量大于后者,饱/芳比随温度升高先下降后略有增加,在250℃时接近于1,而在300℃和350℃时均小于1,说明了其芳烃的增量大于饱和烃;后者饱/芳比随温度升高一路快速升高,在350℃时超过2,说明了其饱和烃增量大于芳烃。

表1 绿河页岩、抚顺油页岩热解实验沥青和烃产率(g/g_{oc})

Table 1 The bitumen and the productivity of hydrocarbon from thermal simulated experiments with Green Oil Shale and Fushun Oil shale

编号**	温度/℃	氯仿沥青“A”	饱和烃	芳烃	饱/芳
G-1	250	0.120 9	0.018 6	0.017 4	1.07
G-2	300	0.220 9	0.023 3	0.033 7	0.69
G-3	350	0.810 5	0.083 7	0.102 3	0.82
F-1	250	0.047 4	0.001 0	0.008 1	0.12
F-2	300	0.081 7	0.010 1	0.015 1	0.67
F-3	350	0.395 2	0.048 5	0.023 2	2.09

*:产率单位是克/克总有机质

** :编号中G代表绿河页岩,F代表抚顺油页岩。图1中相同。

在化学组成上绿河页岩和抚顺油页岩热解产物差异更大。前者饱和烃中含有 β -胡萝卜烷及少量的 α -和 γ -胡萝卜烷,特别是在250℃和300℃时丰度很高,同时环烷烃的含量极高,占饱和烃的绝大部分(图2),后者没有检测到任何胡萝卜烷,而环烷烃的含量也不高(图3);前者芳烃中含有丰富的芳构化甾烷及一些芳构化藿烷,但后者中这些化合物很少。看来胡萝卜烷与高含量的环状化合物及其芳构化有着成因上的联系。

2.3 胡萝卜烷的形成机理探讨

形成胡萝卜烷,首先生物沉积物要提供一定数量的胡萝卜素,据研究藻类中富含胡萝卜素,尤其是蓝绿藻中更为丰富,此外,植物的叶、花和果、以及孢粉都含有比较多的胡萝卜素^[18],所以说胡萝卜素的来源很广泛。然而仅有胡萝卜素是不够的,没有足够的强还原剂就不会生成胡萝卜烷,上述 β -胡萝卜素的热解实验证明了这一点,许多作者以前的实验也早已证实了这一点^[12~14]。绿河页岩热解产物的饱和烃中有高含量的胡萝卜烷,同时有极为丰富的甾萜类(图2);许多人曾研

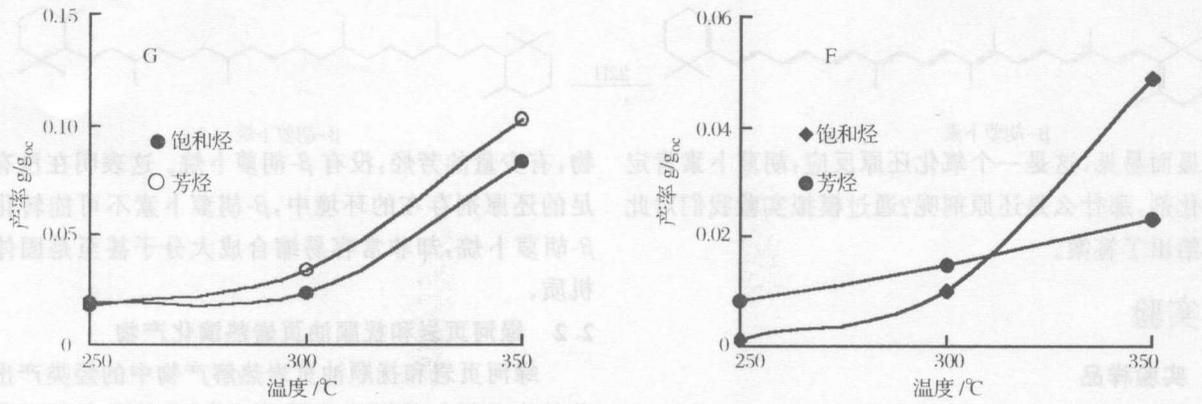


图1 绿河页岩、抚顺油页岩热解产物中饱和烃与芳烃产率

Fig. 1 The productivity of Saturated hydrocarbon and arene from thermal simulated experiments with Green River Shale and FuShun oil Shale

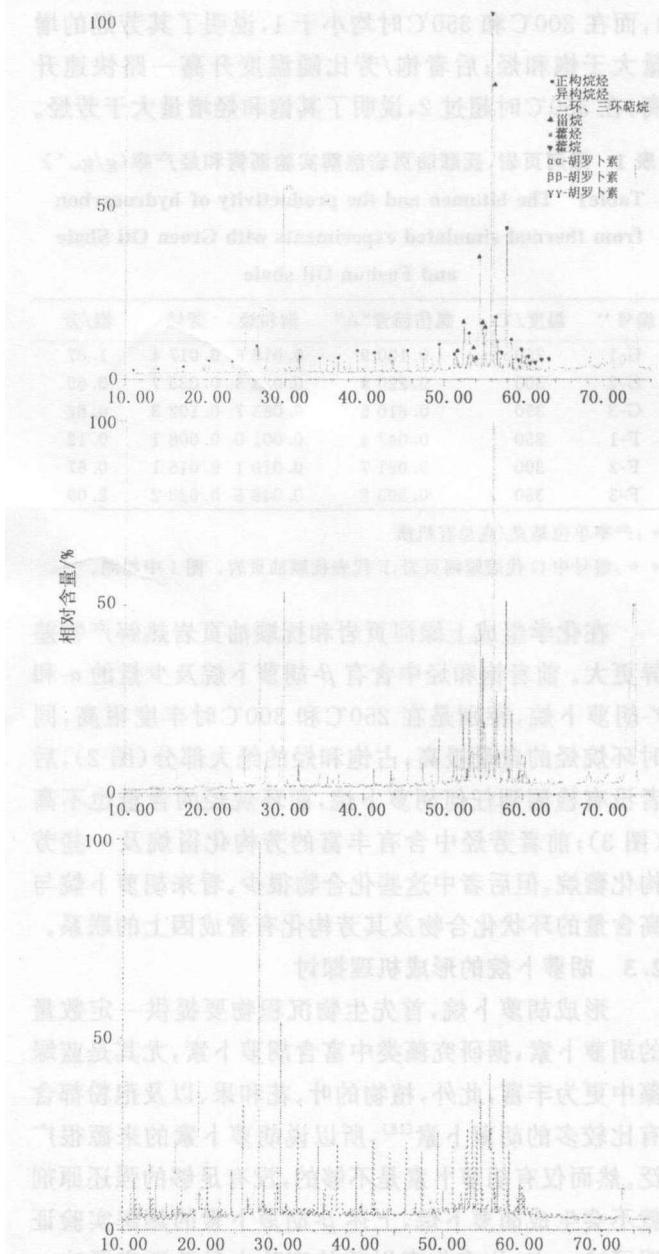


图2 绿河页岩热解产物中饱和烃 GC-MS 总离子流
Fig. 2 TIC of GC-MS of saturated hydrocarbons from simulated Green River Shale

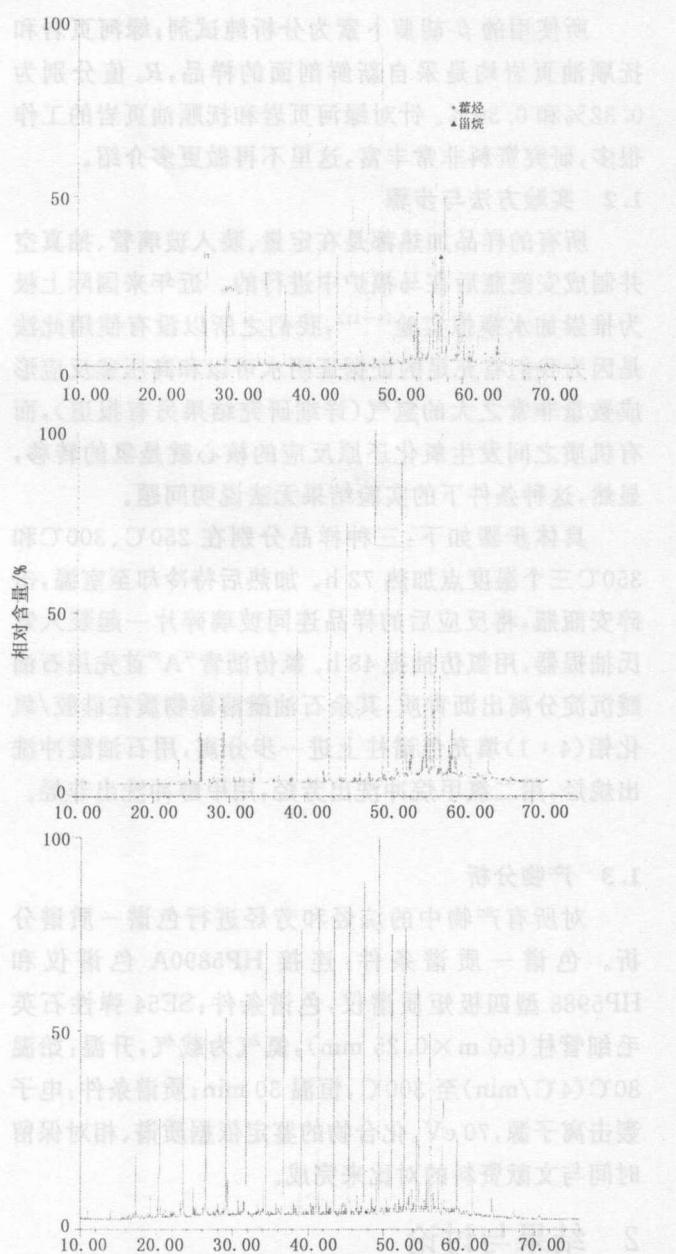


图3 抚顺油页岩热解产物中饱和烃 GC-MS 总离子流
Fig. 3 TIC of GC-MS of saturated hydrocarbons from simulated FuShun oil Shale

究过原油及源岩沥青中的胡萝卜烷^[15~17],它们产出的环境中都有高含量的环状生物标志化合物,这些都表明胡萝卜烷和环状生物标志化合物有着紧密的联系,因此我们推断含饱和环的甾萜类等化合物就是胡萝卜烷形成的还原剂。

还原剂被氧化的主要方式之一就是转化成芳烃,在这个过程中伴随有氢的释放。绿河页岩热解产物与抚顺油页岩热解产物相比,无论是产率还是相对含量前者芳烃含量都远大于后者(表1,图1),这些芳烃的形成就促成了胡萝卜烷的产生。前人的工作也证明了甾萜类易于芳构化,P. K. Mukhopadhyay等研究了树脂体的生烃潜力,发现其萜类化合物很容易转化成芳烃^[18];傅家谟等利用抚顺煤树脂体进行了热解实验,发现在比较低的温度条件下即大量生烃,其中二萜和倍半萜烷烃是饱和烃的两个主要组分,而芳构化二萜类和芳构化倍半萜则是芳烃的两个主要组分,对应性极强^[19];即使是甾烷和环状萜烷的热稳定性也比较差,吉利明、孟仟祥等利用现代松粉进行了热解实验,发现甾类化合物是低温(250℃)产物中饱和烃的主要组分,随着温度升高其含量迅速降低,400℃时已所剩无几^[20,21],分析可能是转化成了芳烃。所有这些都表明,甾萜类是很好的还原剂。

胡萝卜素在生物物质中常见,但并不是所有的石油或源岩沥青中都含有(能够检测到的)胡萝卜烷,这表明胡萝卜烷的形成需要非同一般的条件。众所周知,胡萝卜素在有氧的环境中非常容易被氧化,说明其抗氧化能力很弱,而它居然还能够在某些环境中作为氧化剂,那么这样的环境中一定含有强还原剂且数量较大。与有机酸、醇和酮等非烃相比,胡萝卜素的氧化能力低得多,要达到使其发生还原反应的条件非常困难,而某些沉积物还是达到了这样的条件。既然胡萝卜素都能够还原成胡萝卜烷,那么氧化能力强得多的非烃发生还原反应转化成烃就更不成问题了。

没有谁会说胡萝卜烷在石油中占有多么举足轻重的地位,但是它的形成却揭示了一个非常重要但长期被忽视的现象——生烃过程中进行着氧化还原反应。根据化学原理,氧化还原反应的制约因素绝不仅仅是温度,氧化剂和还原剂之间的氧化还原电位差也是决定反应能否进行及其速率的重要因素。从现有资料来看,有饱和环的化合物是生烃环境中比较强的还原剂,它们的多少将使生烃提前或推迟,这也许就是未成熟—低成熟油能否形成的制约因素之一,因为在这类原油中大都含有高丰度的环状生物标志化合物^[22~24]。无论怎样,当考虑了生烃过程中的氧化还原反应因素后,就有了认识这个过程的新视角,这有助于许多问题的

解决。

参考文献(References)

- 1 姚福琪,康永胜,王亚茹. 氧化数概念在有机氧化还原反应中的应用. 保定师专学报,1999,12(4):20~24
- 2 李淑贤. 用电子转移理论分析有机氧化还原反应. 高等函授学报(自然科学版),1999,(5):36~39
- 3 Kimitaka Kawamura, Ryoshi Ishiwatari, Kazuko Ogura. Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. *Organic Geochemistry*,1987,11(4): 251~264
- 4 Heinz Wilkes, Chris Boreham, Gerda Harms, et al. Anaerobic degradation and carbon isotopic fraction of alkybenzenes in crude oil by sulphate-reducing bacteria. *Organic Geochemistry*, 2000, 31:101~115
- 5 Katherine H Freeman, Christopher J Boreham, Roger E Summons et. The effect of aromatization on the isotopic compounds of hydrocarbons during early diagenesis. *Organic Geochemistry*, 1994, 21(10/11):1037~1049
- 6 James K Fredrickson, John M Zachara, David W Kennedy et. Biogenic iron mineralization accompanying the dissimilatory reduction of hydrous ferric oxide by a groundwater bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(19/20):3239~3257
- 7 徐永昌. 天然气成因理论及应用. 科学出版社,1994
- 8 郝芳,陈建渝. 氧化—还原条件对有机质的生烃能力及热稳定性的影响. 地球科学—中国地质大学学报,1992,17(1):45~54
- 9 Lewan M D. Experiments on the Role of Water in Petroleum Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(17):3691~3723
- 10 Olen Weres, Amos S, Newton, et al. Hydrous pyrolysis of alkanes, alkenes, alcohols and ethers. *Organic Geochemistry*, 1988, 12(5):433~444
- 11 Linda Stalker, Stephen R. Larter and Paul Farrimond, Biomarker binding into kerogens: evidence from hydrous pyrolysis using heavy water(D₂O). *Organic Geochemistry*, 1998, 28 (3/4): 239~253
- 12 Mariko Ishiwatari. Thermal reaction of β -carotene. Part 1. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1980, 2(1980):153~167
- 13 Mariko Ishiwatari. Thermal reaction of β -carotene. Part 2. Pyrolysis in the presence of kaolinite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1980, 2(1980/1981):339~351
- 14 夏燕青,孟仟祥,王红勇,等. 萜系列和非系列化合物的成因及其地球化学意义. 中国学术期刊文摘(科技快报),1998,4(6):743~745
- 15 蒋助生. 克拉玛依原油中类胡萝卜烷及其地球化学特征. 石油与天然气地质,1983,4(2):151~159
- 16 贾蓉芬,彭平安,徐伟民. 江苏南部中、古生界中的类胡萝卜烷、长链的三环二萜烷的发现及其有机地球化学意义. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报. 北京:科学出版社,1997. 101~108
- 17 黄杏珍,邵宏舜,顾树松. 柴达木盆地的油气形成与寻找油气田方向. 兰州:甘肃科学技术出版社,1993

- 18 Mukhopadhyay P K, Gormly J R. Hydrocarbon potential of two types of resinite. *Organic Geochemistry*, 1984, 6(1~4): 439~454
- 19 傅家谟,徐世平,盛国英,等. 抚顺煤树脂体成烃的初步实验研究——I. 二萜类生物标志化合物组成特征. 中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报. 科学出版社,1997. 3~22
- 20 吉利明,孟仟祥,郑建京,等. 松粉热模拟产物中饱和烃生物标志物分布. 沉积学报,1999,17(4):645~650
- 21 孟仟祥,吉利明,李玉兰,等. 松粉热降解芳烃生物标志化合物特征及其地球化学意义——残渣抽提物研究. 沉积学报,1999,17(增刊):825~830
- 22 江继纲. 江汉盆地重质油的地球化学特征及成因. 石油勘探与开发,1988,(4):39~43
- 23 彭平安. 盛国英,傅家谟,等. 高硫未成熟原油非干酪根成因的证据. 科学通报,1998,43(6):636~638
- 24 张林晔,张守春,黄开权,等. 半咸水湖相未熟油成因机理模拟实验研究. 科学通报,1999,44(4)361~368

An Obvious Example of Redox Reaction in the Process of Oil and Gas Generation——the formation of carotane

MA Su-ping HE Jian-qiao XIA Yan-qing

(Key laboratory of Gas Geochemistry, Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000)

Abstract In the whole process of forming hydrocarbon, there exist the joining and removal of hydrogen or oxygen atom and heteroatom from the beginning to end. Therefore, redox reaction takes place in the whole process. The formation of carotane is the result of the hydrogen addition of carotene, and this process is very typical redox reaction, which needs plenty of hydrogen. Through the pyrolysis experiments, it is discovered that the carotane formation demands ample reductant. If absent, even the environment does not belong to oxidation environment, the carotene also can not form carotane. Saturated cyclic steroid and terpenoid compound is the better reductant. Carotane has the very close relation with cricoids biomarkers. Therefore, we can affirm that saturated cyclic steroid and terpenoid compound is the reductant in the formation process of the carotane. Actually, the carotene which can be oxidized very easily to be the oxidant in some environments. So, organic acid, alcohol and ketone etc., can be reduced and form hydrocarbon, which should not be problematic.

Key words oil and gas formation, redox reaction, carotane