

文章编号: 1000-0550(2010)01-0188-06

杜氏藻热解产物中吡啶类化合物的检出及其地质意义

杨淑芬¹ 王金荣¹ 雷天柱² 邱军利² 夏燕青²

(1. 兰州大学资源环境学院 兰州 730000; 2. 中国科学院油气资源研究中心 油气资源研究重点实验室 兰州 730000)

摘要 通过对盐生杜氏藻的热模拟成烃研究,发现其热解产物中含有丰富的吡啶系列化合物,它包括吡啶(CZ)、甲基吡啶(M-CZ)、二甲基吡啶(DM-CZ)、三甲基吡啶(TM-CZ)、四甲基吡啶(TeM-CZ)、五甲基吡啶(PM-CZ)和六甲基吡啶(HM-CZ)。并且在 300℃热模拟产物中吡啶系列化合物含量较高,在芳烃馏分中相对含量为 30.97%,350℃时产出较低,为 15.44%,而 250℃时未检出此类化合物。这一方面表明嗜盐杜氏藻很可能是原油和烃源岩中吡啶类化合物的主要母源之一,另一方面表明高盐环境下这种以杜氏藻为主要生烃母质的原油可能富集吡啶类化合物,这为该环境下油源对比提供了有力依据。

关键词 杜氏藻 吡啶类化合物 高盐环境 油源对比

第一作者简介 杨淑芬 女 1982 年出生 硕士研究生 E-mail: yndlysf@126.com

中图分类号 P593 TE122.1+14 **文献标识码** A

0 引言

吡啶类有机含氮化合物广泛存在于不同沉积环境形成的沉积有机质及其热演化产物中,国内外许多学者对其在石油运移中的应用、成因和来源问题做了许多有益的探讨^[1-5]。但总体上来看,由于有机含氮化合物的复杂性,目前关于其成因和来源仍然存在很大争议。Baxby M 等人^[6]认为,沉积有机质中以蛋白质形式存在的氨基酸的成岩改造作用是地质体中含氮化合物的主要来源;Schmitter 和 Arpino 等人^[7]的研究表明,地质体中的有机含氮化合物是由生物体中的某些生化组成演化而来;Patience 等^[6]认为,有机含氮化合物是干酪根深成作用阶段的产物,等等。李素梅等^[2]研究表明,原油(烃源岩)中含氮化合物的含量和分布特征与高盐环境下富含蛋白质的有机母源有很大关系,而藻类就是主要的母质来源之一^[8-11]。本实验将对主要生活在盐湖、盐田以及海洋等高盐环境中,且富含蛋白质的盐生杜氏藻^[12,13]进行原样和热模拟对比研究,揭示和探讨含氮化合物的母源问题及该类化合物的成因和演化机理,从而为含氮化合物在油气研究中的应用以及高盐环境下的油源对比研究提供实验支持。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

杜氏藻干粉由内蒙古兰太生物工程公司提供。

1.2 热模拟实验

将定量的杜氏藻干粉装入玻璃管中,抽真空后用高纯氮气多次置换,以排除空气,接着用氦气置换三次抽真空后封口制成安瓿瓶。将安瓿瓶置于马弗炉内,分别在 250℃、300℃、350℃下恒温 72 h。

热解样品和杜氏藻原样用氯仿为溶剂进行 72 h 索氏抽提获得可溶有机质。可溶有机质定量后用正己烷沉淀沥青质,之后在硅胶-氧化铝柱上进行色谱分离,分别用正己烷、二氯甲烷和无水乙醇相继洗脱,将可溶有机质分离为饱和烃、芳烃和非烃三种馏分。并对饱和烃、芳烃和非烃馏分做了 GC-MS 分析,其中在芳烃馏分中检出了大量并成系列分布的吡啶类含氮化合物,但在非烃馏分中并未检出该类化合物,这可能与所用的冲洗剂量有关。因此,本文将以芳烃馏分的吡啶类含氮化合物作为重点研究对象加以讨论。

2 仪器分析

气相色谱/质谱联用仪由美国安捷伦科技有限公司生产。气相色谱仪为 6890N 型,色谱条件:进样口温度:280℃;载气为高纯氮气,流量:1.2 ml/min,线速度:40 cm/sec;HP-5 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);升温:始温 80℃(4℃/min)至 290℃,恒温 30min。质谱仪为 5973N 四极杆质谱,离子源为 EI 源,离子源温度为 230℃,四极杆温度为 150℃,离子源电离能为 70 eV,接口温度 280℃,谱

收稿日期:2008-10-27;收修改稿日期:2009-02-26

库为美国 NIST02L。

3 实验结果

杜氏藻原样族组分中芳烃馏分比较简单, 主要是新植二烯和呋喃(1~6 号峰都是新植二烯, 7~9 号峰是呋喃), 如图 1, 未检出含氮化合物。

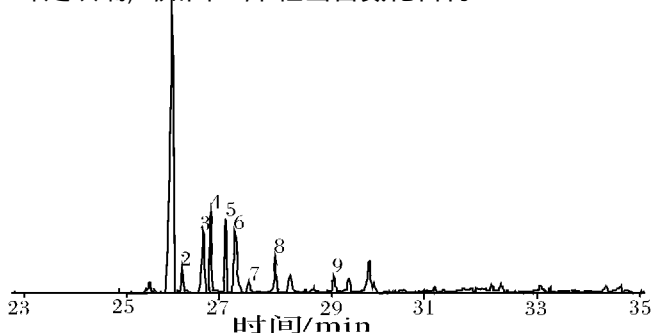


图 1 杜氏藻原样抽提物中芳烃馏分总离子流图

Fig.1 Total ionic chromatography of aromatic fraction in extract original sample of Dunaliella Salina

杜氏藻热解后, 不仅可溶有机质数量大幅度提高, 其组分也发生了很大的变化(见表 1), 其中最主要的变化是含氮化合物的出现(如图 2, 4)。250℃ 时, 可溶有机质中主要为萘、菲、联苯, 而且萘丰度较高, 并成系列分布, 包括萘、甲基萘、二甲基萘、三甲基萘、四甲基萘、五甲基萘; 含氮化合物含量比较低, 未检出咔唑类化合物; 在 300℃ 时, 含氮化合物中 m/z 为 168、181、195、209、223、237、251 分别是咔唑(CZ)、甲基咔唑(M-CZ)、二甲基咔唑(DM-CZ)、三甲基咔唑(TM-CZ)、四甲基咔唑(TeM-CZ)、五甲基咔唑(PM-CZ)、六甲基咔唑(HM-CZ)(如图 3), 其中咔唑只出现一个峰, 1, 2, 3, 4, 5-甲基咔唑丰度较高, 该化合物含量显著增加, 成为含量最丰富的一组化合物, 其碳数分布为 $C_{12} \sim C_{18}$, 特征碎片 m/z 为 168、181、195、209、223、237、251 的咔唑系列化合物在芳烃馏分中的相对含量最高, 为 30.97%; 在 350℃ 下热解更强烈, 芳烃馏分中含量最丰富的依然是咔唑系列化合物(如图 4), 包括甲基咔唑(M-CZ)、二甲基咔唑(DM-CZ)、三甲基咔唑(TM-CZ)、四甲基咔唑(TeM-CZ)、五甲基咔唑(PM-CZ)、六甲基咔唑(HM-CZ), 但相对含量降为 15.44%, 其次是萘系列, 包括萘、甲基萘、二甲基萘、三甲基萘、四甲基萘、五甲基萘, 之后是吲哚系列, 包括吲哚、甲基吲哚、二甲基吲哚、三甲基吲哚、四甲基吲哚, 还有菲系列, 包括菲、甲基菲、二甲基菲, 以及少量的联苯和

芴(图 3)。各温度点热解产物中咔唑系列化合物对比情况见图 5。

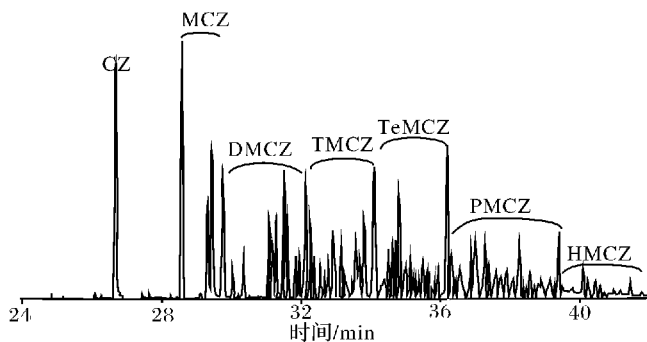


图 2 杜氏藻 300℃ 热解产物中芳烃馏分总离子流图

Fig.2 Total ionic chromatography of aromatic fraction in the pyrolysis product of Dunaliella Salina at 300℃

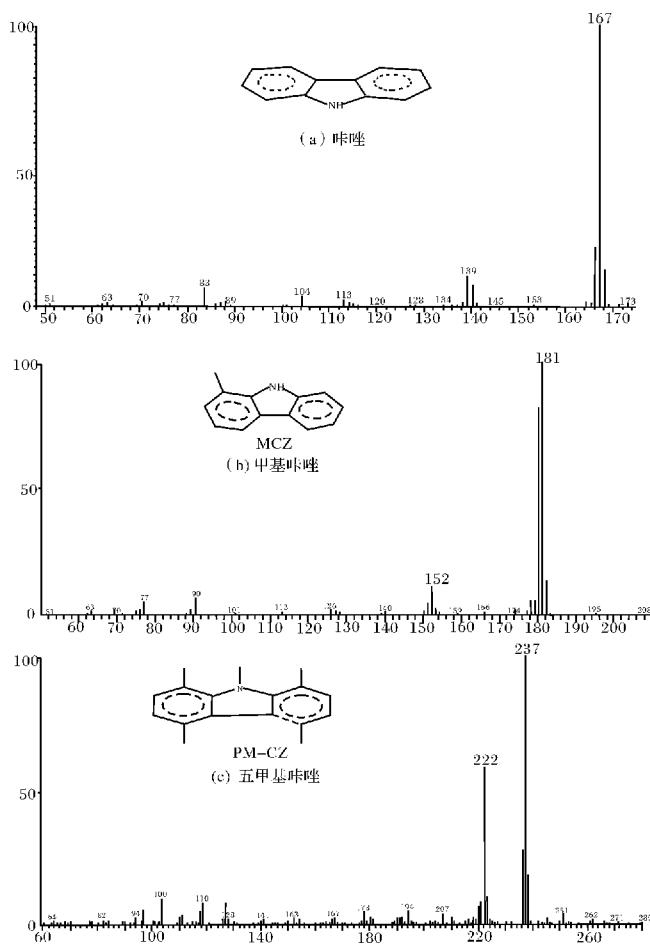


图 3 杜氏藻热解产物中咔唑化合物质谱图

Fig.3 Mass spectrum of carbazole compounds in the pyrolysis product of Dunaliella Salina

表1 杜氏藻原样及其热模拟产物族组成

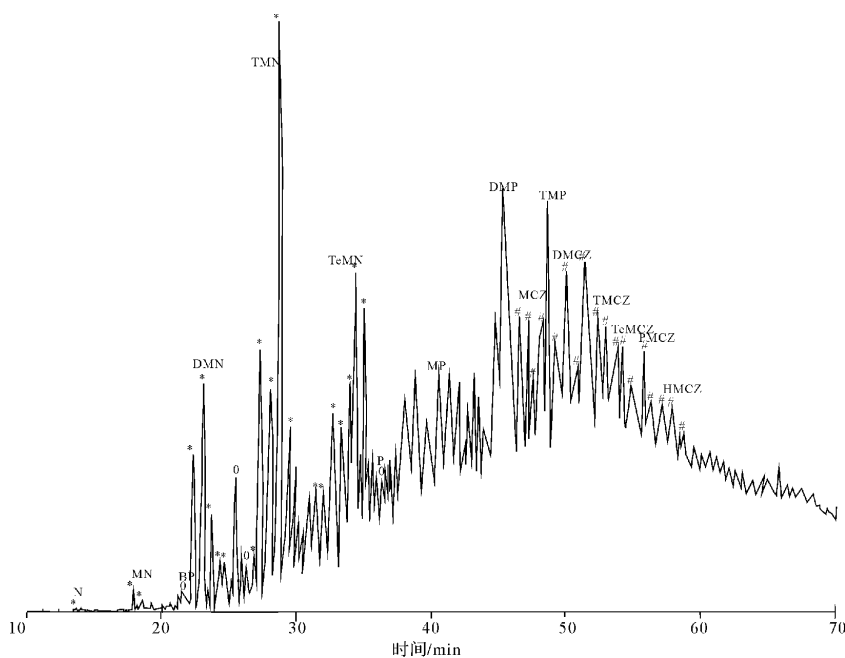
Table 1 The group composition of the original sample and pyrolysis product of *Dunaliella Salina*

样品	模拟温度 / $^{\circ}\text{C}$	模拟时间 /h	族组分				咪唑类化合物相对
			饱和烃 /%	芳烃 /%	非烃 /%	沥青质 /%	百分含量 /%
杜氏藻	0	0	1.11	0.53	35.90	62.46	0
	250	72	3.50	2.75	37.91	55.94	0
	300	72	7.66	3.19	36.75	52.40	30.970
	350	72	25.28	7.97	57.50	9.25	15.436

4 讨论

迄今为止,有机含氮化合物在油气地球化学研究中的应用主要针对油气二次运移的方向和相对运移距离的问题上^[5,14~16]。查清有机含氮化合物在石油地质体中的成因、分布和来源,有助于更好地发挥它在油气地质及勘探和开发研究中的作用。Li等^[17]认为,沉积有机质经生物改造作用后,其中的部分组成如蛋白质和含氮环的物质等进入干酪根中,在深成作用阶段干酪根被降解,有机含氮化合物以芳香多环化合物的形式释放出来; Snyder^[18]的研究表明,地质体中的有机含氮化合物如卟啉等与生物体中的某些原始生化组分如叶绿素等在骨架上具有继承性,含氮化合物是由生物体中的这些原始生化组成演化而来的; Bakel等^[19]还认为在地质环境中,有机含氮化合物是

通过环的开启和闭合作用而形成。但到目前为止尚未见在藻类生物中发现丰富的咪唑系列化合物的报道。本次在对高盐环境下生长的杜氏藻热模拟研究中发现,其热解产物芳烃馏分中含有丰富的咪唑系列化合物(咪唑(CZ)、甲基咪唑(M-CZ)、二甲基咪唑(DM-CZ)、三甲基咪唑(TM-CZ)、四甲基咪唑(TeM-CZ)、五甲基咪唑(PM-CZ)和六甲基咪唑(HM-CZ)的化合物),表明盐藻中存在咪唑类化合物的前体物质,在热力作用下形成了丰富的该系列化合物,这为含氮化合物来源于藻类生物提供了直接的证据,且通过实验发现,在300 $^{\circ}\text{C}$ 热模拟产物中咪唑系列化合物极为丰富,在芳烃馏分中的含量为30.97%,而在250 $^{\circ}\text{C}$ 时未检出咪唑系列化合物,350 $^{\circ}\text{C}$ 时虽然热解更强烈,但检出的咪唑类化合物相对百分含量则偏低,为15.44%,说明该温度范围内300 $^{\circ}\text{C}$ 是该系列化

图4 杜氏藻350 $^{\circ}\text{C}$ 热解产物中芳烃馏分总离子流图Fig. 4 Total ionic chromatography of aromatic fraction in the pyrolysis product of *Dunaliella Salina* at 350 $^{\circ}\text{C}$

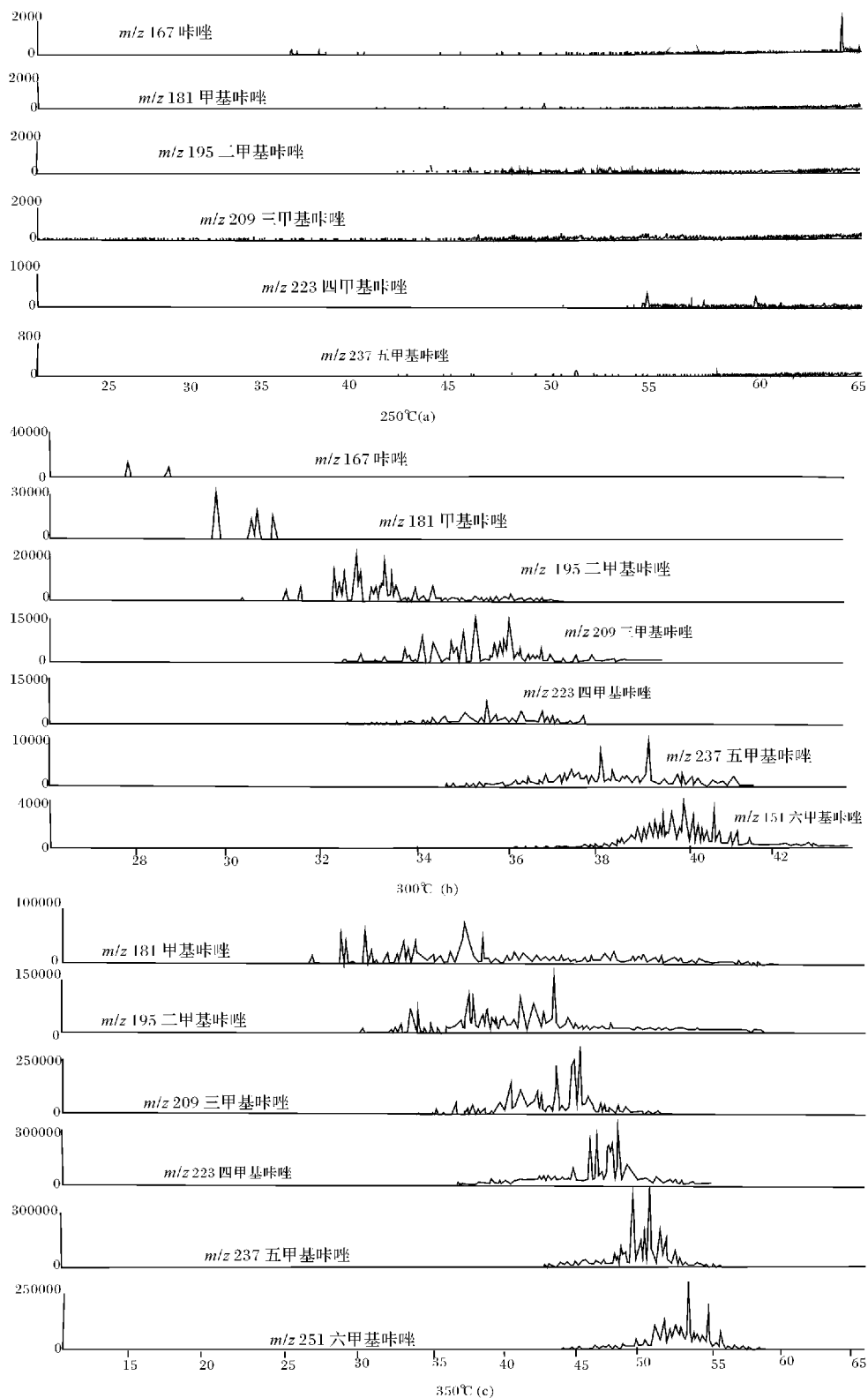


图 5 杜氏藻在不同温度点热模拟产物芳烃馏分中咔唑系列化合物质量色谱图

Fig. 5 Mass chromatogram of carbazole compounds in the pyrolysis product of *Dunaliella Salina* at the different temperature point

合物生成的适宜温度 这为含氮化合物的研究提供了 有利的实验支持。

杜氏藻原样抽提产物中没有检测出咪唑类化合物,说明有机氮化合物并不是从生物体中直接继承而来,而是经过复杂的作用过程的演化产物。朱扬明等^[2,20]把不同成因原油之间含氮化合物的含量进行了对比研究,结果表明海相油中这类化合物含量较高,变化在0.36~3.99/g,比陆相油(湖相油和煤成油)(0.03~1.03/g)高数倍。这说明原油中含氮化合物的含量与有机质生源有很大关系。这种差异可能主要与沉积物中原始有机质的组成有关,因为海洋浮游生物和细菌是海相有机质的主要贡献者,它们的生化组成以蛋白质为主(达50%以上),而陆源高等植物有机质主要由纤维素(30%~50%)和木质素(15%~25%)组成,蛋白质的平均含量仅为3%~10%。目前对盐湖生物在油气生成中有了更深的认识^[11],89%已探明的原油和80%的天然气产于含盐盆地;盐湖相可以发育优质烃源岩,已发现盐湖相烃源岩形成的大规模油气资源,而对主要生活在盐湖、盐田以及海洋等高盐环境中,且富含蛋白质(50%~60%)的盐生杜氏藻进行热模拟研究,以及丰富的咪唑系列化合物的检出,不仅直接证实了盐藻生物是含氮化合物主要来源之一,而且为来自高盐环境原油追溯来源提供了依据。

5 结论

通过对高盐环境下的代表生物盐生杜氏藻的热模拟成烃研究,得出以下几点认识:

(1) 嗜盐杜氏藻热解产物中含有丰富的咪唑系列化合物,且在300℃热模拟产物中此类化合物含量较高,相对含量为30.97%,350℃时产出的较低,为15.44%,而250℃时未检出此类化合物;

(2) 母源环境对含氮化合物的形成和演化有重大影响,高盐环境下的生物易富集有机含氮化合物,嗜盐杜氏藻很可能是此环境下该类化合物的主要母源之一;

(3) 高盐环境下以杜氏藻为主要生烃母质的原油可能富集咪唑类化合物,以其可以进行油源对比。

本文在写作过程中得到了王有效和孟仟祥等老师的悉心指导,特致以诚挚的谢意。

参考文献(References)

1 杨宪彰,徐志明,赵丹阳. 含氮化合物在油气地球化学中的应用[J]. 天然气地球科学,2005,16(6):12-14 [Yang Xianzhang, Xu Zhiming, Zhao Danyang. The application of nitrogen compounds in

geochemistry[J]. Natural Gas Geoscience,2005,16(6):12-14]

2 王传远,段毅,杜建国. 母源、沉积环境和成熟度对中性含氮化合物分布的影响[J]. 新疆石油地质,2008,29(3):299-302 [Wang Chuanyuan, Duan Yi, Du Jianguo. The effects of source rock, depositional environment and maturity on distribution of neutral nitrogen compounds[J]. Xinjiang Petroleum Geology,2008,29(3):299-302]

3 李素梅,王铁冠,张爱云. 地质体中的有机氮化合物及其在油藏地球化学中的应用[J]. 地质地球化学,1999,27(1):100-107 [Li Sumei, Wang Tiegua, Zhang Aiyun. Characteristics of organonitrogen compounds in geologic bodies and their application in oil reservoir geochemistry[J]. Geology-Geochemistry,1999,27(1):100-107]

4 肖七林,何生,李水福. 沉积有机含氮化合物的成因及其分布综述[J]. 地质科技情报,2005,24(3):60-66 [Xiao Qilin, He Sheng, Li Shuifu. Review of distribution and origin of organic nitrogen compounds in sediments[J]. Geological Science and Technology Information,2005,24(3):60-66]

5 张中宁,陈国俊,薛莲花,等. 准噶尔盆地北三台地区湖相原油咪唑类化合物的地球化学特征[J]. 沉积学报,2002,20(1):160-164 [Zhang Zhongning, Chen Guojun, Xue Lianhua, et al. Geochemical characteristics of carbazole compounds in lacustrine oils from Beisantai area, Junggar Basin[J]. Acta Sedimentologica Sinica,2002,20(1):160-164]

6 Baxby M, Patience R L, Bartle K D. The origin and diagenesis of sedimentary organic nitrogen[J]. Journal of Petroleum Geology,1994,17(2):211-230

7 Schmitter J M, Arpino P J. Possible Origin and Fate of α -Methylquinolines and α -Methylbenzo[h]Quinolines from crude oils [C]// Bjory M. Advances in Organic Geochemistry. Chichester: Wiley,1981:808-812

8 朱光有,金强,张水昌,等. 东营凹陷沙河街组湖相烃源岩的组合特征[J]. 地质学报,2004,(3):416-427 [Zhu Guangyou, Jin Qing, Zhang ShuiChang, et al. Combination characteristics of lake face source rock in the Shahejie Formation, Dongying Depression[J]. Acta Geologica Sinica,2004,(3):416-427]

9 朱光有,金强,戴金星,等. 东营凹陷沙四中亚段盐湖相烃源岩研究[J]. 高校地质学报,2004,(2):257-266 [Zhu Guangyou, Jin Qing, Dai Jinxin, et al. Investigation on the salt lake source rocks for Middle Shasi Column of Dongying Depression[J]. Geological Journal of China Universities,2004,(2):257-266]

10 刘传联,徐金鲤,汪品先. 藻类勃发——湖相油源岩形成的一种重要机制[J]. 地质论评,2001,47(2):207-210 [Liu Chuanlian, Xu Jinli, Wang Pinxian. Algal blooms: the primary mechanism in the formation of lacustrine petroleum source rocks[J]. Geological Review,2001,47(2):207-210]

11 孔凡晶,郑绵平. 盐湖生物学研究进展—第二届“盐湖生物学及嗜盐生物与油气生成学术研讨会”综述[J]. 地球学报,2007,28(6):603-608 [Kong Fanjing, Zheng Mianping. Research progress in saline lake biology: a review of the 2nd conference of “saline lake biology and its relationship with petroleum generation” [J]. Acta Geoscientifica Sinica,2007,28(6):603-608]

12 Amotz A B. Effect of low temperature on the stereoisomer composition

- of β -carotene in the halotolerant alga *Dunaliella bardawil* (Chlorophyta) [J]. *Phycology*, 1996, 32: 272-275
- 13 许木启, 曹宏, 贾沁贤, 等. 青藏高原柴达木盆地尕斯库勒湖浮游生物群落多样性特征的初步研究 [J]. *生物多样性科学*, 2002, 10 (1): 38-43 [Xu Muqi, Cao Hong, Jia Qinxian *et al.* Preliminary study of plankton community diversity of the Gahai salt lake in the Qaidam Basin of the Qinghai-Tibet Plateau [J]. *Biodiversity Science*, 2002, 10 (1): 38-43]
- 14 刘洛夫. 塔里木盆地群 4 井原油吡咯类含氮化合物地球化学研究 [J]. *沉积学报*, 1997, 15 (2): 184-187 [Liu Luofu. The geochemical study of pyrrolic nitrogen compounds in the Qun-4 Well Oil of Tarim Basin [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1997, 15 (2): 184-187]
- 15 李素梅, 刘洛夫, 王铁冠. 生物标志化合物和含氮化合物作为油气运移指标有效性的对比研究 [J]. *石油勘探与开发*, 2000, 27 (4): 95-98 [Li Sumei, Liu Luofu, Wang Tieguaung. Comparative study of biomarkers and nitrogen compounds as hydrocarbon migration index effectiveness [J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2000, 27(4): 95-98]
- 16 Bastow T P, van Aarssen B G K, Alexander R, *et al.* Hydrocarbon accumulation processes in the Dampier Sub-Basin as revealed by Polar Compounds, NW Australia [C]// Keep M, Moss S J. *The Sedimentary Basin of Western Australia (3): Proceedings of the Petroleum Exploration Society of Australia Symposium*. Perth, WA: Scott Print, 2002: 271-275
- 17 Li M, Larter S R, Bjory M. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration-derivation of migration related geochemical parameters [C]// Cubitt J M, England W A. *The Geochemistry of Reservoirs (Vol. 86)*. London: Geological Society of London, Special Publication, 1995: 103-123
- 18 Snyder L R. Distribution of benzocarbazole isomers in petroleum as evidence for their biogenic origin [J]. *Nature*, 1965, 205: 277
- 19 Bakel A J, Philp R P. The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates [J]. *Organic Geochemistry*, 1990, 16: 353-367
- 20 朱扬明, 傅家谟, 盛国英, 等. 塔里木盆地不同成因原油吡咯氮化合物的地球化学意义 [J]. *科学通报*, 1997, 42 (23): 2528-2530 [Zhu Yangming, Fu Jiamo, Sheng Guoying, *et al.* Geochemical significance of pyrrolic nitrogen compounds in different causes of the crude oil of Tarim Basin [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42 (23): 2528-2530]

Detection and Geological Significance of Carbazole Compounds in the Pyrolysis Product of *Dunaliella Salina*

YANG Shu-fen¹ WANG Jin-rong¹ LEI Tian-zhu² QIU Jun-li² XIA Yan-qing²

(1. College of Earth and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou 730000;

2. Key Lab of Petroleum Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract It is discovered that series of carbazole compounds, including carbazole, 1-methylcarbazole, 2-methylcarbazole, 3-methylcarbazole, 4-methylcarbazole, 5-methylcarbazole, 6-methylcarbazole, which are affluent in the pyrolysis product of *Dunaliella Salina*. The relative content of the series of carbazole compounds in the aromatic hydrocarbon fraction mounts to 30.97% at 300°C, while it is only 15.44% at 350°C, and it rarely occurred at 250°C.

On one hand, it indicates that *Dunaliella Salina* is one of the primary parent materials of carbazole compounds in source rock and crude oil; On the other hand, it suggests that the crude oil derived from *Dunaliella Salina* is probably rich in carbazole compounds under a highly-rich salt environment, which provides strong evidence to contrast crude oil with original source rock in this environment.

Key words *Dunaliella Salina*; carbazole compounds; highly-rich salt environment; oil-source rock correlation