

热模拟实验产物中烷烃参数 的地球化学意义^①

夏燕青 罗斌杰 王春江

(中国科学院兰州地质研究所)

提 要

通过两个系列热模拟实验研究了褐煤干酪根降解与褐煤综合有机母质(包括干酪根和非干酪根物质)热演化生成烷烃的特征。结果表明:干酪根不直接降解生成轻质油,干酪根降解产物中正烷烃无奇偶优势,姥植比较高,而且不随温度变化而大幅度变化,Pr/nC₁₇和Ph/nC₁₈比值随温度升高线性下降;综合有机母质热演化产物中,有轻质油生成,在低温阶段正烷烃有很强的奇偶优势,姥植比随温度升高先是变大然后减小,Pr/nC₁₇和Ph/nC₁₈比值随温度升高而反复升降。

主题词 热模拟 烷烃 参数 地球化学特征

1 前 言

烷烃是石油的重要组成部分,烷烃的形成是油气地球化学研究的重要内容,正烷烃分布、奇偶优势、Pr/Ph、Pr/nC₁₇和Ph/nC₁₈比值等是石油地球化学研究中常用的参数。一般认为,烷烃主要来源于干酪根降解,并在成熟演化中呈规律性变化。为了研究热演化不同阶段中烷烃生成特征,我们设置了Y、Z两个系列的模拟实验,从两个系列的实验结果探讨烷烃生成机理。

2 样品及实验

2.1 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为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%。

2.2 模拟实验条件

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、700℃。样品在每个温度点恒温72h。

① 本研究为国家科委重点资助项目《陆相生油》课题。

夏燕青,1993年在中国科学院兰州地质研究所获博士学位。现为中国科学院兰州地质研究所助理研究员。通讯处:甘肃省兰州东岗西路324号。邮政编码:730000。

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。

2.3 分析和测试

样品加热后,先用加热—冷凝法收集轻质油,再经索氏抽提器回流 72h 提取氯仿沥青“A”,后经色谱柱分离得到沥青质、非烃、烷烃和芳烃。

轻质油和烷烃进行 GC 和 GC-MS 分析,色谱仪为 Shimadzu GC-9A 型,玻璃毛细柱(50m × 0.25mm),载气为氮气,分析程序为 80~300 C,4 C/min;GC-MS 分析采用 HP5988A 型 GC/MS 四极矩质谱仪,SE-54 弹性石英毛细管色谱柱(50m × 0.32mm),载气为高纯氮气,程序升温 80~300 C,4 C/min。

3 结果与讨论

3.1 烷烃与轻质油的产生特征

在 Y 和 Z 两个系列中,烷烃产率都有一个增高和降低的阶段,其最高产率温度均为 350 C。此时 Y 系列的最高产率为 4.7mg/g_{有机质},Z 系列为 2.9mg/g_{有机质}。Y 系列中烷烃产出的温度区间从低于 250~550 C,Z 系列中烷烃产出温度范围为 250~400 C,但 400 C 时生成烷烃数量已很少,无法进行任何分析。在 Y 系列中烷烃产出分布的温度范围大于 Z 系列。

Y 系列中在 300~500 C 区间有轻质油生成,其最高产出温度为 450 C,产率约为 10mg/g_{有机质},而 Z 系列中不产轻质油。轻质油全烃 GC-MS 分析结果表明,它除含少量的短链烷基苯外,基本组分是烷烃。可以看出,轻质油可能主要来自可溶非烃物质的转化和大分子烃的裂解,干酪根不直接降解生成轻质油。

3.2 不同阶段形成正烷烃的组成特征

Y 系列中随着热解温度的增高,形成烷烃的组成分布有很大的变化(表 1)。正烷烃的碳数分布在 350 C 以前的低温阶段分布较宽,增温至轻质油大量形成阶段后其分布由宽变窄,碳数分布由 C₁₂—C₃₅变为 C₁₂—C₃₁,但在 500~550 C 区间碳数分布又变宽为 C₁₂—C₃₆;主峰碳数由高变低,300 C 以前为 C₂₉—C₃₁,350 C 以后为 C₁₆—C₁₇;正烷烃中轻烃与重烃比值(nC_{21}/nC_{22}),在 300 C 以前为低值阶段,为 0.10~0.56,并在增温过程中逐渐增大,350~450 C 区间为高值阶段,比值为 1.15~7.69。500~550 C 时重烃相对有所增加,轻重烃比值降低为 0.71。Z 系列中正烷烃组成明显不同于 Y 系列,主要表现在主峰碳数低和轻烃含量高。250 C 时主峰碳数为 C₂₈,轻重烃比值为 0.39,300、350 C 时主峰碳数为 C₁₆,轻重烃比值为 0.94 和 2.17。

表1 热模拟产物中烷烃参数表

Table 1 Alkane parameters in the products generated by pyrolysis

热解温度 (°C)	轻质油产 率(mg/g)	烷烃产率 (mg/g)	烷烃参数					
			碳数分布	主峰碳数	CPI	OEP	nC_{21}/nC_{22}	Pr/Ph
原样	—	0.7	12~35	31	3.80	5.38	0.10	1.23
250	—	1.1	12~35	31	3.45	5.84	0.15	3.28
300	微	2.4	12~35	29	1.81	2.40	0.56	8.15
350	6.7	4.7	12~35	16	1.32	1.22	1.15	10.60
400	7.5	2.9	12~32	17	1.08	1.02	4.00	8.50
450	9.8	0.5	12~31	17	1.30	1.07	7.69	3.00
500	3.8	0.2	12~36	17	1.45	1.52	0.71	0.44
550	—	0.1	12~36	17	1.45	1.52	0.71	0.44
Z 系列	—	1.0	12~35	28	1.06	0.98	0.39	4.32
300	—	1.0	12~35	16	1.17	1.15	0.94	5.78
350	—	2.9	12~32	16	1.21	1.13	2.17	5.28
400	—	微	—	—	—	—	—	—

在Y系列中正烷烃奇偶优势变化非常大,Z系列中则无明显变化,且大体上为奇偶均势(图1)。这些结果表明,正烷烃奇偶优势主要是原始有机质在早期转化成的正烷烃所决定的,干酪根降解生成的烷烃基本上不存在奇偶优势。而且还可以做出这样的推论,随着温度的升高,正烷烃奇偶优势减小,一方面是由于温度的作用改变了原来的态势,另一方面干酪根降解生成的奇偶均势正烷烃加入的冲淡效应也是原因之一。

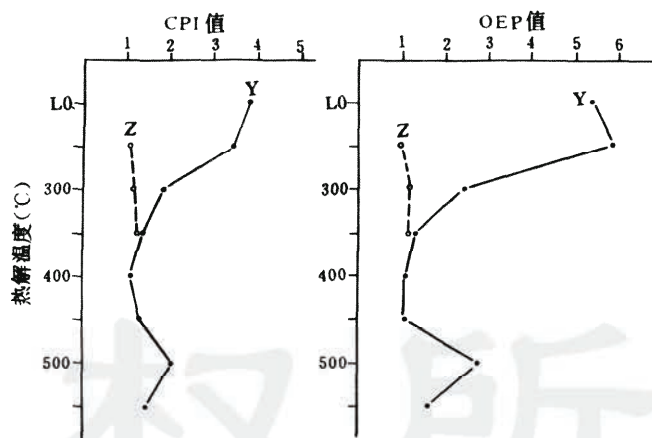


图1 热演化过程中正烷烃奇偶优势变化

Fig. 1 Variation of odd-to-even n-alkane carbon number preference during thermal evolution

3.3 不同阶段形成的异构烷烃的组成特征

Y系列中,姥植比(Pr/Ph)的变化很大,大体上分为两个阶段,350°C以下温度区间比值随温度升高迅速增大,350~500°C区间随温度升高迅速减小。Z系列中姥植比变化很小,与Y系

列相比基本保持在一个适中的状态(图 2)。

这个结果表明,可溶有机质中姥鲛烷的前身物质远多于植烷,在热演化过程中转变使得姥植比迅速增大。干酪根降解生成的姥鲛烷也多于植烷,但变化不大。综合有机质在热演化过程中姥植比由小变大再变小,出现同一数值代表两种成熟阶段的现象,在利用其研究成熟作用时应予以重视。在不同热演化阶段姥植比变化很大,因而在用姥植比判识沉积环境时又必须参照源岩的成熟作用阶段。

3.4 正异构烷烃分布特征

Y 系列中,Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈的比值变化复杂,从原样增温到 550℃两个比值均以 250、300℃和 450℃为转折点经历了由大变小、由小变大、由大变小再变大的复杂过程(图 3)。Z 系列中,Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈比值在 250℃时具有最高值,随着温度的升高呈线性关系减小。

原样抽提物中异构烷烃姥鲛烷、植烷低于其相应的正烷烃。在低温阶段 250℃时,Z 系列产物中,姥鲛烷含量远大于相应的正烷烃(nC₁₇),植烷含量与相应的正烷烃(nC₁₈)相近。此时 Z 系列中姥鲛烷、植烷与其对应的正烷烃的比值都远大于 Y 系列中的对应值,这是木质褐煤干酪根降解形成姥鲛烷和植烷的主要阶段。随着热解温度的增高,Z 系列产物中姥鲛烷、植烷的比例迅速减小,表明干酪根降解生成这类化合物的强度在减小。Y 系列中 Pr/nC₁₇、Ph/nC₁₈比值反复变化,这是由非干酪根物质转化和干酪根降解共同作用的结果。Y 系列更接近于自然状态。所以在利用这些比值研究有机质演化时应注意它们的变化。

4 结 论

综合有机母质(包括干酪根和非干酪根可溶物质)热解生油与干酪根降解生油是有很不同的。轻质油主要由原始母质中的低分子非烃物质去官能团和大分子烃裂解而成,干酪根不直接降解生成轻质油;正烷烃奇偶优势主要是由原始母质中非烃物质转化而成的正烷烃造成的,干酪根降解形成的正烷烃无奇偶优势;综合有机母质生成的烷烃中姥植比在热演化过程中有一个增高和降低的过程,用它做为成熟度指标时必须考虑所处的热演化阶段。它也不是源岩环境判识的理想指标,用其做环境指标时,必须考虑所处的热演化阶段,干

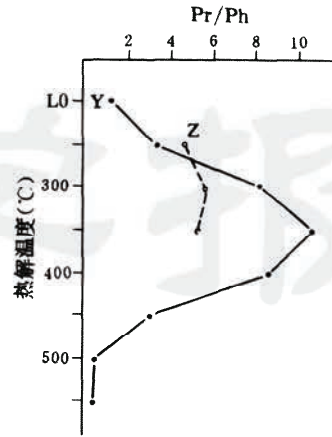


图 2 热演化过程中姥植比变化
Fig. 2 Variation of Pr/Ph value during thermal evolution

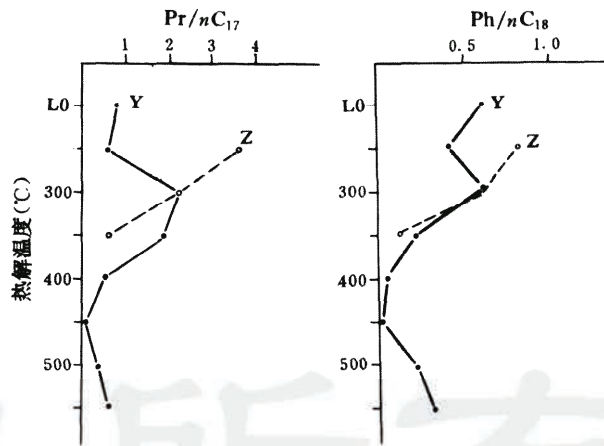


图 3 热演化过程中 Pr/nC₁₇和 Ph/nC₁₈比值变化
Fig. 3 Variation of Pr/nC₁₇ and Ph/nC₁₈ values during thermal evolution

酪根降解产物中姥植比较高,且无大的增减;综合有机母质热解产物中姥鲛烷、植烷与相应的正烷烃比值反复变化,干酪根降解产物中对应的比值随温度升高线性减小。

参 考 文 献

- [1] Nobuyori Takeda et al. Study of petroleum generation by pyrolysis-I. Pyrolysis experiments by Rock-Eval and assumption of molecular structural change of kerogen using ^{13}C -NMR, *Applied Geochemistry*, 1988, 3: 441~453.
- [2] John Smith and Luo Binjie et al. The Determination of the petroleum potentials of terrestrial source rocks, The Australian society of exploration geophysicists 8th conference and the geological society of Australia exploration symposium, 1991.
- [3] 罗斌杰等. 陆相有机质聚集演化及成油阶段. 科学出版社, 中国科学院兰州地质研究所集刊, 1982, 第一号, 1~66.

(本文收到日期 1994-02-26)

(修改稿收到日期 1995-09-16)

(编辑 孟伟铭)

THE GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE OF ALKANE PARAMETERS IN THE PRODUCTS FROM PYROLYTIC SIMULATION EXPERIMENTS

Xia Yanqing Luo Binjie Wang Chunjiang

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Science)

Abstract

With a view to finding out the characteristics of alkane generation during the thermal evolution of kerogen, alkanes generated by kerogen in lignite and by total organic matter (kerogen and EOM) of lignite are studied through two series of pyrolytic simulation experiments. The results show that kerogen can't be directly degraded into light oil, and that alkanes in the products from kerogen degradation do not show any odd or even preference, and that the pristane to phytane ratio is relatively high and does not vary sharply with variation of temperature, and that the pristane to $n\text{C}_{17}$ and phytane to $n\text{C}_{18}$ ratios decrease linearly with the increase of temperature. In the products from the thermal degradation of total organic matter of lignite, there is light oil generated; alkanes generated during the lower temperature stage show quite strong odd and even preference; the pristane to phytane ratio becomes first larger and then smaller while temperature is rising; and the pristane to $n\text{C}_{17}$ and phytane to $n\text{C}_{18}$ ratios rise up and drop down repeatedly following the rise of temperature.

Key words pyrolytic simulation alkane parameters geochemical characteristics