

烃类类型及其生物成因的探讨

——生物样品模拟热解试验

王新洲

(胜利油田地质科学研究所)

我们在研究济阳坳陷第三系原油分类过程中发现,处于基本相同演化成熟阶段的原油却具有不同的烃类类型。我们曾以地层古生物的资料为依据,把它分为水源轻烃油、陆源重烃油和混源中烃油。然而,这一成因类型的探索,目前仅是新的尝试,还缺乏直接的依据。

为探讨这个问题,我们选取了海洋浮游生物、藻类、陆地草本和木本植物、陆地淡水植物及泥炭土等10个样品,进行热压模拟试验,试图探索各烃类类型与生物

成因的关系。虽然,这种试验不能完全代表复杂的生物地球化学演化过程,但是,通过试验仍使我们获得了一些新的认识。

一、样品的选择和处理

一般认为,对生油贡献最大的原始生物主要是海洋、湖沼和江河的低等浮游生物,其次为水生植物和生长在陆地被各种地质因素带入水体的低等植物及草本、木本植物的残体。考虑到各种环境的代表性,我们选取了如下样品(表1)。

生物样品表*

表 1

编号	取样地点	名称
1	青岛海湾潮间带	马尾藻: <i>Sargassum Kjellmanianum</i> Yendo
2		石孔莼: <i>Ulva pertusa</i> Kjellm
3	青岛海湾	浮游动物: <i>Sagitta crassa</i> (40.47%), <i>Calanus sinicus</i> (22.11%), <i>Acartia spp</i> (29.60%)
4		浮游植物: <i>Chaetoceros spp</i> (40%), <i>Asterionella japonica</i> (19%), <i>Rhizosaleria altafindica</i> (12.8%), <i>Thalassionema nitzschioides</i> (7.8%), <i>Nitzochia pungens</i> (7.22%) 等
6	东营含碱陆地	怪柳叶: <i>Tamarix hispida</i>
7		无翅猪毛草: <i>Salsola komarovii</i>
8	东营陆地碱滩	黄花蒿(?): <i>Artemisia annua</i>
9	东营淡水泡	松藻: <i>Ceratophyllum demersum</i>
10	东营淡水渠	水棉: <i>Spirogyra link</i>
11	吉林双阳县地表下40—130厘米	泥炭土: 主要为松属、草本的禾本科等, 未见水生生物, 距今290—930年

* 山东海洋学院生物系王菽庆、黄世梅选择和提供海洋浮游动植物样品, 并鉴定命名和测定百分含量; 本院周和义、潘昭仁也为个别样品定了名。

在还原环境的水体里，低等水生生物的遗体有相当一部分不被氧化或氧化程度较轻而就地沉积埋藏；陆地的生物残体在进入水体之前则经受了强烈的生化阶段。因此，在样品处理上应予区别对待。从海洋所取的四个样品和陆地淡水的水棉采用低温干燥，存放于冰箱，对淡水的松藻和陆地的三个样品则在25—30°C的常温下经过一个月的生化作用，然后在60°C以下温度干燥，粉碎后于常温下保存。

二、试验方法

取一定量的样品放入样品管内，混入并复盖3—10倍的薄板层析硅胶，将带有玻璃纤维过滤装置的毛细管与样品管加热融接在一起，然后放入高温釜内。密封高温釜，抽真空充氮，反复三次，将釜内空气洗净，再充氮并加至72大气压。然后加热至320°C（此时釜内压力达至155大气压），恒定64小时后降温，将样品取出，做各项地化指标分析。

三、试验结果

根据化学动力学原理，提高化学反应的温度可补偿其时间的不足，从而采用室内试验，模拟地质体内的生油过程成为可能。由于设备条件的限制，仅选择一组时间、温度、压力的组合条件进行试验。虽然，它不能完全揭示各种生物样品演化的全过程以及烃类形成的最佳条件和最大生油量。但是，却可在这一特定条件下对各种生物形成烃类类型、贡献以及演化趋势的概貌有所认识。

1. 模拟演化产物的生成量

表2是模拟热解产物的分析数据。从表中可看出，各种生物样品模拟热解后均生成一定量的气体、氯仿可溶物和烃类等，其中以浮游动物样品模拟热解产物的

生成量为最大。按每克有机碳样品生成量计算，浮游动物生成氯仿可溶物和总烃分别为396.64毫克和198.32毫克，水生植物为282.32毫克和79.03毫克，陆地植物为330.94毫克和83.36毫克。另外，各生物样品模拟热解的气体产物（主要是二氧化碳和甲烷），消耗了一半左右的有机碳。

模拟热解产物数量表 表2

编号	生物名称	模拟产物消耗有机碳*		
		氯仿抽提物	固体残余物	气体
1	马尾藻	158.07	379.8	462.13
2	石孔莼	244.04	304.0	451.96
3	浮游动物	304.82	62.1	633.08
6	桤柳叶	272.96	408.1	318.94
7	猪毛草	238.03	213.2	548.77
8	黄花蒿	255.71	234.3	509.99
9	松藻	228.83	326.4	444.77
10	水棉	244.39	300.3	455.31
11	泥炭土	199.46	591.5	209.04

* 每克有机碳样品模拟产物所消耗的有机碳（单位：毫克）。

2. 族组份特征及有机元素组成

各类生物样品模拟热解后，总的趋势是非烃比例显著降低，总烃、沥青质的比例明显增加。其中浮游动物总烃比例增加最多，沥青质增加最少；陆地植物正好相反，总烃比例增加最少，沥青质增加最多；水生植物介于两者之间。（表3）

由于热解过程中产生大量CO₂、H₂O、CH₄、H₂S等气体，C/H、C/O原子比均有明显下降。

3. 烃类特征

根据色谱分析，模拟热解后各生物样品形成的烷类各不相同。（图2）

模 拟 热 解 前 后 族 组 份 (%) 对 比 表

表 3

编 号	生物名称	模 拟 热 解 前				模 拟 热 解 后			
		烷 烃	芳 烃	非 烃	沥 青 质	烷 烃	芳 烃	非 烃	沥 青 质
1	马 尾 藻	10.98	3.14	29.80	56.08	35.37	4.27	18.90	41.46
						74.92	9.05	40.04	87.82
2	石 孔 蕨	4.88	1.08	53.66	40.38	19.93	3.78	33.33	42.96
						62.87	11.92	105.14	135.52
3	浮 游 动 物	9.69	2.71	63.96	23.64	39.69	10.31	20.10	29.90
						157.43	40.89	79.72	118.60
6	桤 柳 叶	8.13	2.44	81.30	8.13	20.00	4.00	24.00	52.00
						74.08	14.82	88.90	192.61
7	无 翅 猪 毛 草	4.18	2.57	73.31	19.94	12.93	0.00	24.14	62.93
						41.83	0.00	78.09	203.58
8	黄 花 蒿	3.48	15.68	69.69	11.15	31.65	8.28	21.16	38.91
						94.61	24.75	63.25	116.31
9	松 藻	5.97	3.77	72.34	17.95	19.38	4.38	21.24	55.00
						58.55	13.23	64.19	166.17
10	水 棉	3.40	0.00	81.59	15.01	20.69	7.88	27.10	44.33
						61.97	23.60	81.16	132.77
11	泥 炭 土	4.04	0.00	54.70	41.26	18.22	6.78	34.32	40.68
						45.52	16.94	85.75	101.64

注：同项中有两行数据者，下行为每克有机碳的生成量 (mg/g · c)。

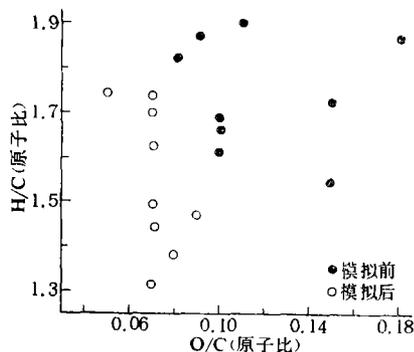


图 1 模 拟 热 解 前 后 氯 仿 抽 提 物 元 素 组 成 对 比 图

陆地生物样品形成的烃类均以高碳数为主，其主峰碳数毛红柳为 nC_{31} 、无翅猪毛草为 nC_{24} 、黄花蒿为 nC_{28} 、泥炭土为 nC_{23} （图）。上述试验结果说明，陆生植物是陆源重烃油的主要生油母质来源。泥炭土由松属、禾本科、菊科、栎属等陆地植物残体组成，补偿了其他陆地样品代表性的不足。黄花蒿模拟前正烷烃主峰碳数为 nC_{27} ，模拟后为 nC_{28} ，经色质分析证实确系正烷烃。

水生生物模拟热解后多以 nC_{23} 以前的轻烃为主。其中一种是主峰碳数为 nC_{17} ，有海洋浮游动物、绿藻孔莢和淡水绿藻水棉；另一种是虽以轻烃为主，

主峰碳数仍然很高，海洋浮游植物为 nC_{22} 、淡水松藻为 nC_{24} 。海洋马尾藻与众不同，以重烃为主，主峰碳数为 nC_{25} ，这种水生生物个体较大，很象陆地高等植物，俗名叫海黍子，茎内木质纤维较多。上述事实说明，水生生物是水源轻烃油的主要原始生油母岩来源。

同时，各生物样品形成的烃类，饱和烃中正构烷烃明显增加，带支链的异构烷烃和环烷烃明显减少。

另外，模拟后普遍姥鲛烷降低，植烷增加，其中浮游动物变化最大；泥炭土变化相反，表现姥鲛烷增加，植烷减少。

（图3）

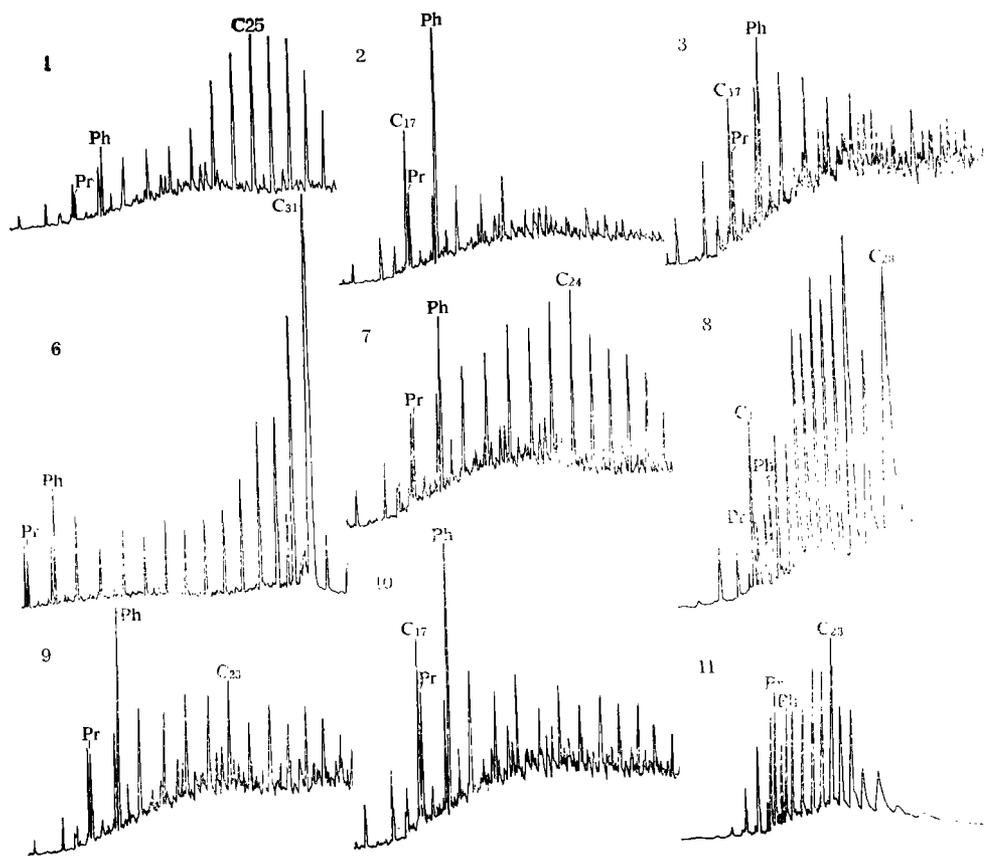


图2 生物样品模拟后烷烃色谱图

（1、2……10、11为样品号）

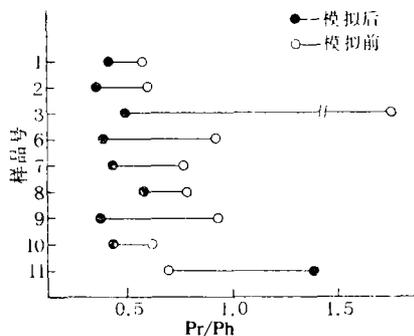


图3 生物样品模拟前后姥鲛烷植烷比值对比图

4. 碳同位素分馏特征

本试验对所有的样品模拟热解前后均做了碳同位素分析。(表4)

根据分析, 几种生物样品相比, 不论是模拟前的原样或是模拟后的热解产物, 水生植物样品均比其他样品富集重型碳同位素(C^{13}), δC^{13} 值分布于 -24.7 — -15.6% ; 陆地植物(包括泥碳土)相对富集轻型碳同位素(C^{12}), δC^{13} 值分布于 -32.1 — -27.4% ; 海生浮游动物介于二者之间, 其 δC^{13} 值分布于 -29.4 — -23.4% 。东营沙三段的原油和生油岩干酪根, δC^{13} 值分别为 -27.6% 和 -26.6% ,

也介于水生植物和陆地植物之间, 同海生浮游动物相近。这一事实, 可以这样推断, 东营沙三段的原油可能来自水生植物和陆地植物的原始母质, 为混源中烃油。(图4)

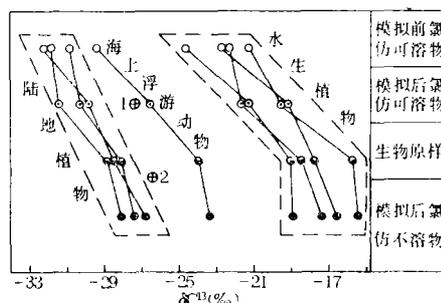


图4 生物样品模拟前后的碳同位素分布图
1. 东营E_{3s}原油 2. 东营E_{3s}干酪根

生物样品模拟热解前后 δC^{13} 值对比表 表 4

样品号	生长环境	$\delta C^{13}\%$ (PDB)			
		热解后不溶物	生物原样	热解后可溶物	热解前可溶物
10	淡水	-15.6	-15.8	-19.4	-21.3
9	” ”	-16.7	-17.8	-19.3	-22.6
1	海水	-17.4	-18.5	-21.6	-22.4
2	” ”	-18.9	-19.0	-21.4	-24.7
3	” ”	-23.4	-23.9	-26.5	-29.4
6	陆地	-27.4	-28.1	-30.2	-30.8
8	” ”	-28.1	-28.7	-31.4	-31.8
11	” ”	-26.8	-28.5	-29.9	-32.1

另外, 从表4可以看出这样特征, 模拟前原样的抽提物均比原样富集 C^{12} , 模拟后的抽提物介于原样抽提物和原样之间, 模拟后的固体残余物最富集 C^{13} 。此特征可用下式表示:

$$\text{热解后不溶物}\delta C^{13} > \text{生物原样}\delta C^{13} > \text{热解后可溶物}\delta C^{13} > \text{原样抽提物}\delta C^{13}$$

四、讨 论

生油的原始物质是由生物残体提供的。组成生物体的成分主要有五大类: 糖类、脂肪、蛋白质、木质素和色素。通过生化作用, 残留部分在复杂的地质过程中逐步向石油转化。

上述模拟热解试验, 虽然不能完全代表这种复杂的生物地球化学演化过程, 但是, 通过试验, 为我们认识不同类型的原始生物形成烃类的类型、潜力以及演化方向提供了重要资料。

通过试验可以这样认为, 陆地植物主

要形成 nC_{25} 以后的重烃, 主峰碳数分布于 nC_{23-31} , 是陆源重烃油生油母质主要有有机质来源; 水生植物主要形成 nC_{23} 以前的轻烃, 主峰碳数以 nC_{17} 为多, 是水源轻烃油生油母质主要有有机质来源。按生烃能力, 浮游动物生烃能力最强, 水生植物次之, 陆地植物最差。另外, 从碳同位素分析资料也可说明生物类型与生油母岩有机质来源的密切关系。水生植物 δC^{13} 为 $-24.7\text{—}-15.6\%$, 陆地植物为 $-32.1\text{—}-27.4\%$, 海洋浮游动物介于二者之间, δC^{13} 为 $-29.4\text{—}-23.4\%$ 。东营沙三段的原油和生油岩干酪根, δC^{13} 值分别为 -27.6% 和 -26.6% , 介于水生植物和陆地植物之间。由此可这样推断, 东营沙三段原油为混源中烃油, 生油母岩有机质来源可能来自水生植物和陆地植物两种来源。

本试验是在杨福欣、邓惠明同志参加下共同完成的, 勘探化验室许多同志参加了样品的分析和鉴定, 在此一并致谢。

(收稿日期 1981年6月1日)

参 考 文 献

- [1] 甘肃石油地质研究所译, A. JI. 维诺格拉多夫、M. 加里莫夫, 碳同位素和石油起源问题, 科学出版社, 1976年。
- [2] H. Dembicki 等, C_{20} — C_{30} 正烷烃的偶碳数优势在生态和环境方面可能具有的意义, 地质地球化学, 1978年2月。
- [3] G. W. M. 莱吉姆贝契, 石油勘探与开发, 1978年(增刊)。
- [4] 郑 重, 浮游生物学概论, 科学出版社, 1964年。
- [5] A. 怀特等, 生物化学原理, 科学出版社, 1979年译文版。

AN APPROACH ON TYPES OF HYDROCARBONS AND THEIR ORIGIN—SIMULATING EXPERIMENTS ON PYROLYSIS OF BIOLOGICAL MATERIAL

Wang Xinzhou

(Geological Research Institute of Shengli Oilfield)

Abstract

To study relations between types of hydrocarbons and original biological material, simulating experiments of degradation were carried out on nine representative samples of oceanic organism, onland plant and fresh-water plant. These samples were heated under elevated pressures in a nitrogen atmosphere without any oxygen.

The experimental result has shown that the chloroform extracts of pyrolytical products of these samples are comparable with crude oil. The onland plant, primarily generating heavy hydrocarbons above nC_{25} with a chief peak within the range of nC_{23} to nC_{31} , is the major source material of non-marine heavy crude oil; the water-borne plant, mainly producing light hydrocarbons below nC_2 with nC_{17} as the dominant component, is the main source material of marine light crude oil. As regards the potential productivity of hydrocarbons, plankton ranks the first, followed by water-borne plant, and onland plant is the poorest. In addition, carbon isotopic data also suggest that there is a close relation between types of biological material and types of source rock. The δC_{13} values of the crude oil and kerogene from the third member of Shahejie Formation in Dongying Basin lies in between those of water-borne plant and onland plant. An inference can be drawn that this crude oil is of mixed nature, and the precursor of the organic matter of the source rocks may be a mixture of water-borne plants and onland plants.