

树脂二萜类的成岩产物及其热转变

戴卿林 梅博文

(江汉石油学院)

作者研究了舒兰第三系褐煤中松香烷型、海松烷型和贝壳松烷型二萜烃早期成岩产物的分布特征和演化规律,以及高温热模拟实验条件下的结构转变。富含树脂体的含煤地层或生油岩是形成低成熟原油和天然气的良好母岩。

二萜类化合物是许多高等植物树脂和支持性组织的重要组分,在褐煤、土壤、近代海洋沉积、化石树脂、煤、原油及古代沉积岩中都已发现。近年来,人们对其结构、生源及演化作了许多论述,但系统性研究尚不多见。

我国陆相沉积中,特别是第三系含煤盆地沉积中,广泛发育树脂体。系统研究其分布特征及地球化学演化规律,对我国低成熟油的勘探,尤其是煤成气、煤成油的勘探,具有重要意义。本文以富含树脂二萜类的舒兰褐煤(包括原始样品和热模拟样品)为例,探讨了树脂二萜类成岩产物的分布特征及成岩过程中二萜类演化的某些规律性。

一、实 验

1. 样品

吉林舒兰褐煤,层位古新统,井深137—150 m,褐黑色,具暗淡光泽。舒兰褐煤形成于下第三系断陷盆地内,成煤物质以针叶松和被子植物为主。凝胶化组分含量高,富含树脂体,是提取褐煤蜡的优质原料。

2. 热模拟实验和可溶有机质的分离

实验装置如图1所示。煤样研细至40目,定量装入石英玻璃管中的瓷舟。在常压氩气保护下,迅速加热至550℃。在此温度持续加热48 h后终止,然后冷却。原始煤样和加热后的煤样(包括可溶热解产物)用氯仿进行冷抽提,用石油醚沉淀沥青质,然后用

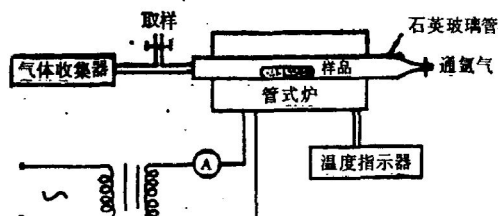


图1 热模拟实验装置简图

常规硅胶-氧化铝柱进行分离。分离得到的饱和烃和芳烃馏分进行气相色谱和色谱-质谱分析。

3. 仪器分析

气相色谱仪为岛津 GC-9A 气相色谱仪。色谱柱为石英弹性毛细柱, 柱长 16 m, 内径 0.23 mm, 固定相 SE-54, 载气为 N_2 。升温程序: 100 °C 恒温 2 min, 然后以 5 °C/min (饱和烃) 和 4 °C/min (芳烃) 速率升至 300 °C。

色谱-质谱仪采用 Finnigan-MAT TSQ-45 型。色谱柱为 SE-54 石英弹性毛细管柱, 柱长 30 m, 分流比为 20:1, 载气为 He。升温程序: 饱和烃用 4 °C/min 速率从 100 °C 升至 220 °C, 再用 2 °C/min 速率由 220 °C 升至 300 °C; 芳烃先置 100 °C 恒温下 1 min, 然后以 2 °C/min 速率升至 270 °C, 以 6 °C/min 速率升至 300 °C。质谱条件: 电子轰击源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 180 °C (显示), 发射电流 0.23 μ A, 质量扫描范围 50—500 u, 扫描速度 2 s/次。联用 INCOS 数据处理系统。

二、结果与讨论

1. 舒兰褐煤中二萜类的组成

在舒兰褐煤原始样品和热模拟样品饱和烃气相色谱图 (图 2a, 2b) 上相当于 nC_{19} — nC_{21} 的范围内, 明显地显示出二萜类化合物, 并且为主要组分。芳烃气相色谱图 (图 2c, 2d) 表明蒽烯是优势组分。用 GC-MS 技术检测了原始样品和热模拟样品饱和烃和芳烃馏分中的二萜类 (图 3, 4)。根据质谱特征以及文献资料¹⁾, 共鉴定出 14 种单体二萜类化合物 (表 1), 碳数范围为 C_{18} — C_{20} 。化合物类型多, 同分异构体也多, 展现出二萜类组成的复杂性。在检出的二萜类化合物中, 最引人注目的是山达脂海松烷, 16 α (H)-扁枝烷和蒽烯。

2. 树脂二萜类成岩产物的分布特征及其热演化

树脂二萜类来源于陆生高等植物, 它的沉积命运可能主要受两个因素影响, 即早期成岩作用时的生物转化和降解作用, 以及晚期成岩作用时的热力学作用。舒兰褐煤形成于充水较深、弱还原的沼泽环境, 凝胶化作用强, 变质程度低 ($R^0=0.37\%$), 氯仿抽提物达 5.61%, 正构烷烃奇碳数优势明显 (图 2a), OEP 值为 3.62。GC 和 GC-MS 分析都表明, 饱和烃和芳烃馏分中树脂二萜类衍生物均为优势成分 (图 2a, 2c, 3a, 4a), 其中所鉴定出的二萜类化合物是具不同饱和度和不同芳香度的二萜类混合物 (表 1), 它们分别归属于松香烷型、海松烷型和贝壳松烷型 3 种骨架类型。

从表 3 可以看出, 树脂二萜类成岩产物的分布具有一定规律性。就海松烷型二萜类而言, 山达脂海松烷占饱和烃馏分中二萜类的绝大部分, 而其他海松烷型二萜类含量低或未检出。这表明, 海松烷型二萜类在成岩作用阶段可能主要是通过脱官能团作用而形成饱和的二萜烃; 成岩芳构化作用强度弱 (导致芳构化组分含量低)。然而, 松香烷型二萜类则以芳构化产物为主。松香烷、朽松木烷和脱氢松香烷含量低, 芳构化中间体西

1) Philp, R.P., 1985, Fossil Fuel Biomarkers Applications and Spectra,

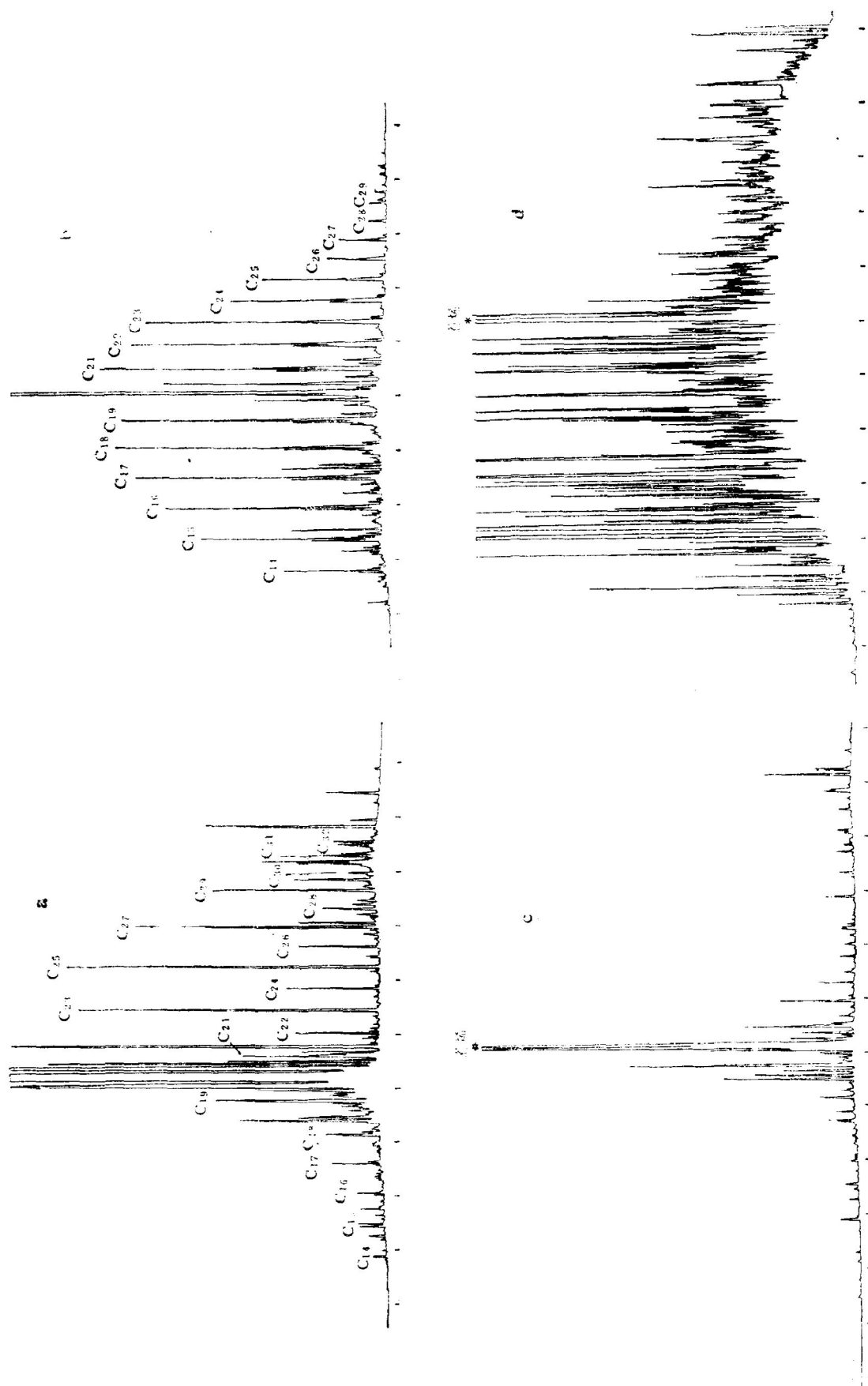


图2 舒兰褐煤烃类气相色谱图

a—原始样品饱和烃, b—热模拟样品饱和烃, c—原始样品芳烃, d—热模拟样品芳烃

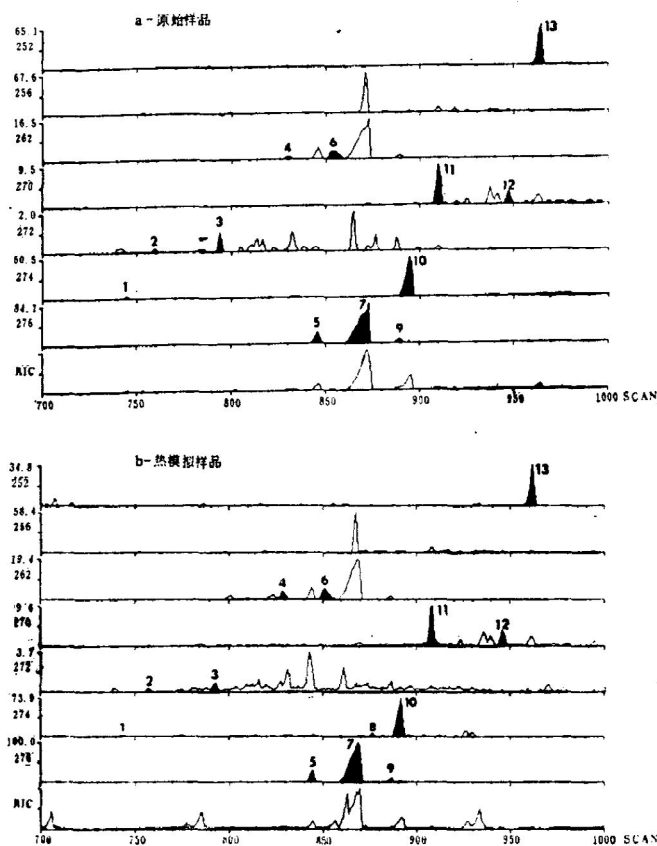


图3 饱和烃馏分质量色谱图
峰号与表1对应

表1 舒兰褐煤中检出的二萜类化合物

峰号	化合物名称	分子式	质谱特征(m/e)	
			分子离子M ⁺	基峰B.P.
1	二氢芮木泪柏烯	C ₂₀ H ₃₄	274	259
2	山达脂-8, 9-海松二烯	C ₂₀ H ₃₂	272	257
3	芮木泪柏烯	C ₂₀ H ₃₂	272	257
4	降海松烷	C ₁₉ H ₃₄	262	233
5	C ₂₀ -二萜烷	C ₂₀ H ₃₆	276	163
6	朽松木烷	C ₁₉ H ₃₄	262	109
7	山达脂海松烷	C ₂₀ H ₃₆	276	247
8	16β(H)-扁枝烷	C ₂₀ H ₃₄	274	123
9	松香烷	C ₂₀ H ₃₆	276	163
10	16α(H)-扁枝烷	C ₂₀ H ₃₄	274	123
11	脱氢松香烷-I	C ₂₀ H ₃₀	270	255
12	脱氢松香烷-II	C ₂₀ H ₃₀	270	255
13	西蒙内莉烯	C ₁₉ H ₂₄	252	237
14	蒎烯	C ₁₈ H ₁₈	234	219

根据质谱图定性。

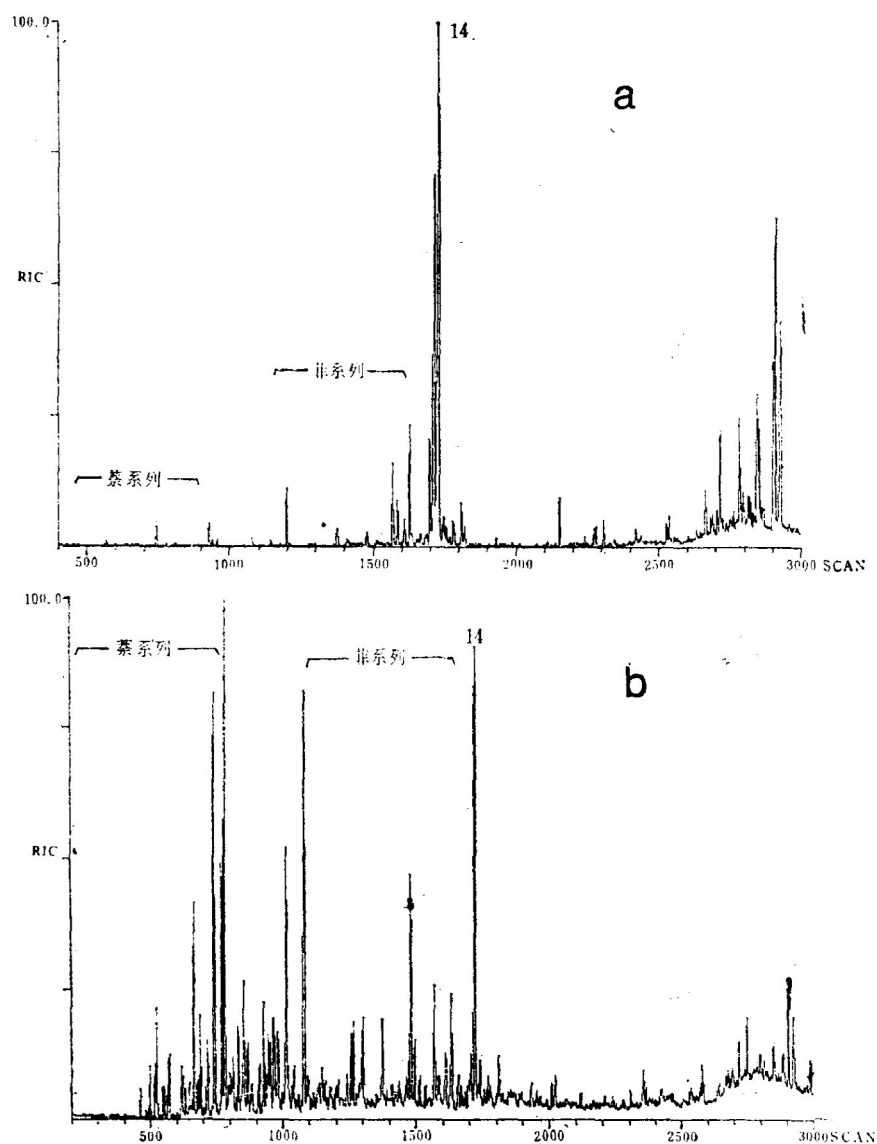


图4 芳烃馏分RIC图

峰号与表1对应, a—原始样品, b—热模拟样品。

表2 舒兰褐煤的族组成

样 品 名 称	热模拟温度	氯仿A(%)	族 组 成 (%)			R*(%)
			饱和烃	芳烃	非烃+沥青质	
原始样品	原始煤样	5.61	12.72	11.40	75.78	0.37
热模拟样品	550℃	6.91	23.76	18.18	58.06	2.35

蒙内蒽烯含量较高(表3), 而完全芳构化的蒽烯则占优势(表4)。这表明在成岩作用阶段, 松香烷型二萜类可能比海松烷型二萜类更易于芳构化, 成岩芳构化作用是松香烷型二萜类形成和演化过程中的主要作用。成岩芳构化使松香烷骨架最终向蒽烯转化(图5)。

在松香烷型二萜类的形成过程中,可能还发生歧化反应。松香酸受热,生成脱氢松香酸和四氢松香酸,然后在比较还原的条件下还原羧基,转化成脱氢松香烷和松香烷(图6)。歧化反应也使松香烷骨架转化成蒎烯和朽松木烷,而芳构化作用又使朽松木烷脱氢并失去一个角甲基而形成蒎烯(图7)。上述这些反应,最终使松香烷型二萜类在成岩作用阶段就以完全芳构化的产物——蒎烯为主。具贝壳松烷骨架的四环二萜烃,仅检出 $16\alpha(\text{H})$

表3 舒兰褐煤中主要二萜类的内组成

化 合 物 名 称	组 成 特 征 (%)	
	原始样品	热模拟样品
山达脂海松烷	77.2	68.9
降海松烷	0.7	2.6
松香烷	+++	++
朽松木烷	0.8	6.3
脱氢松香烷-I	1.1	2.7
脱氢松香烷-II	0.2	1.4
西蒙内蒎烯	3.6	2.1
$16\alpha(\text{H})$ -扁枝烷	16.3	15.8
$16\beta(\text{H})$ -扁枝烷	0	+

表4 蒎烯、菲、萘的组成特征

化 合 物 名 称	组 成 特 征 (%)	
	原始样品	热模拟样品
蒎烯	84.0	10.4
萘系列	2.0	31.3
菲系列	11.9	28.3

* 占芳烃组成的含量

-扁枝烷(图3a-10),但其含量占饱和烃馏分中主要二萜类的16.3%(表3)。这一结果与 Noble 等(1985)的研究结果一致,即在未成熟阶段只有动力学控制的产物 $16\alpha(\text{H})$ -扁枝烷存在, $16\alpha(\text{H})/16\beta(\text{H})$ 值为 ∞ 。

舒兰褐煤经过550℃、48 h的热解,镜质组反射率上升为2.35%,氯仿抽提物、饱和烃和芳烃含量也显著增加,极性组分则明显下降(表2)。从烃类的气相色谱图(图2)可以看出,无论是饱和烃或芳烃,轻组分都明显增加;正构烷烃奇碳优势趋近于消失,OEP值下降为1.32(图2b)。GC-MS分析表明,可溶性热解产物中的二萜类组成发生明显变化(图3,4,表3,4)。就海松烷型烷烃而言,山达脂海松烷含量下降,而降海松烷含量则明显增加(表3)。这表明,随着热解程度增加,脱烷基作用加强,山达脂海松烷可能失去C-4位上一个甲基而形成降海松烷(图8)。同时,热芳构化作用也可能使山达脂海松烷向菲系列转化。然而,对于松香烷型二萜类来说,其变化更引人注目。从表3可知,朽松木烷含量明显增加,脱氢松香烷含量也上升,而松香烷和西蒙内蒎烯则有所下降。但最为突出的是芳烃馏分中蒎烯大量减少,而菲系列和萘系列则急剧增加,尤其是萘系列化合物(图4,表4)。这一结果表明,在热的作用下,松香烷型二萜类

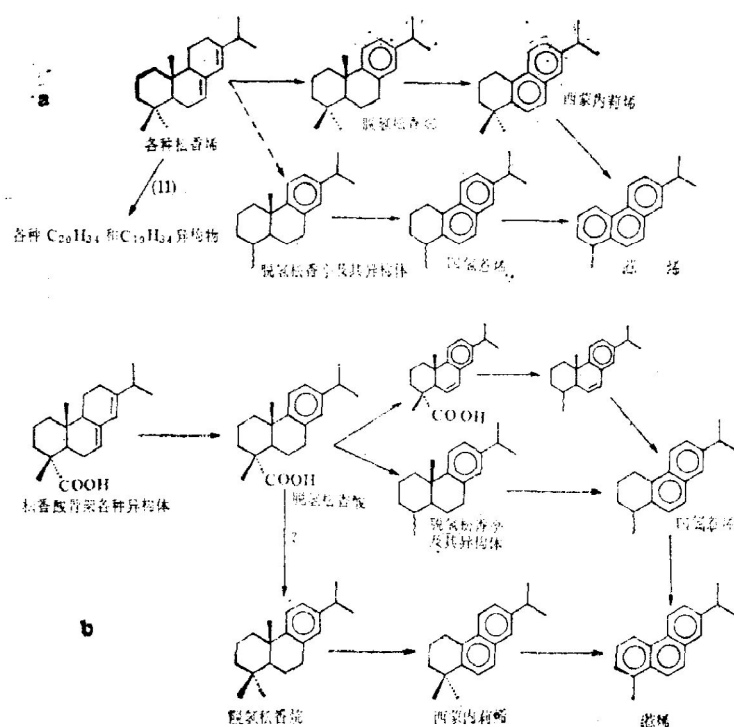


图5 松香烷型二萜类成岩作用机理 (据Simoneit, 1985)

a—烃类, b—酸类

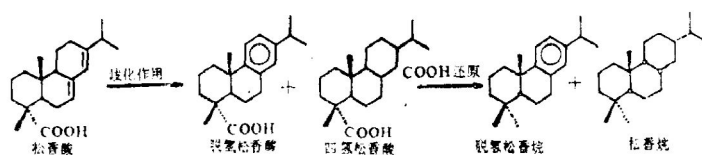


图6 松香酸可能的成岩演化

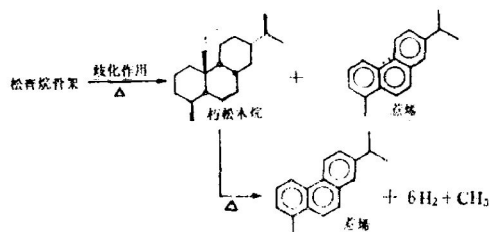


图7 松香烷骨架可能的成岩作用

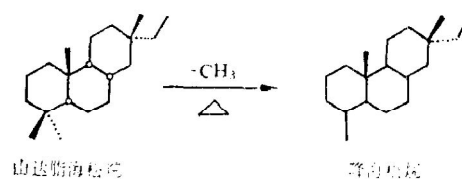


图8 海松烷可能的热转变作用

进一步发生了歧化反应和热芳构化作用。松香烷骨架进一步形成朽松木烷和总烯(图7), 热芳构化作用使松香烷型二萜类芳构化成脱氢松香烷, 西蒙内莉烯则进一步向总烯转化(图5)。但是, 在高温热解条件下, 松香烷骨架不仅发生脱烷基和结构重排, 形成更稳定的非系列化合物; 而且, 可能更重要的是通过C环开裂形成萘系列化合物(图9), 使得热解产物中萘系列化合物急剧增加。

在热解产物中, 贝壳松烷型的扁枝烷除鉴定出 $16\alpha(\text{H})$ -异构体外, 还检出少量的

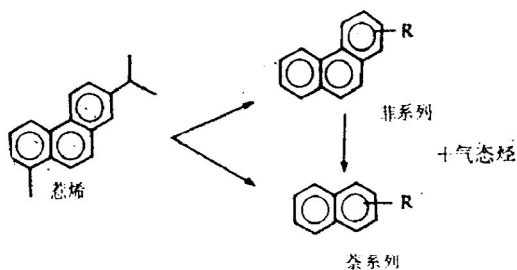


图9 萜烯可能的热演化作用

16 β (H)-异构体(图3 b-8, 10, 表3), 图10 给出这两个化合物的质谱图。Noble 等(1985)认为, 随着成熟度增加, 热力学稳定性差的16 α (H)-异构体减少, 而生成热力学上稳定的16 β (H)-异构体, 并且在生油门限之前达到平衡(16 α /16 β 平衡值为0.3)。我们的模拟实验结果支持了这种看法。但是, 可能由于加热时间短, 16 α (H)

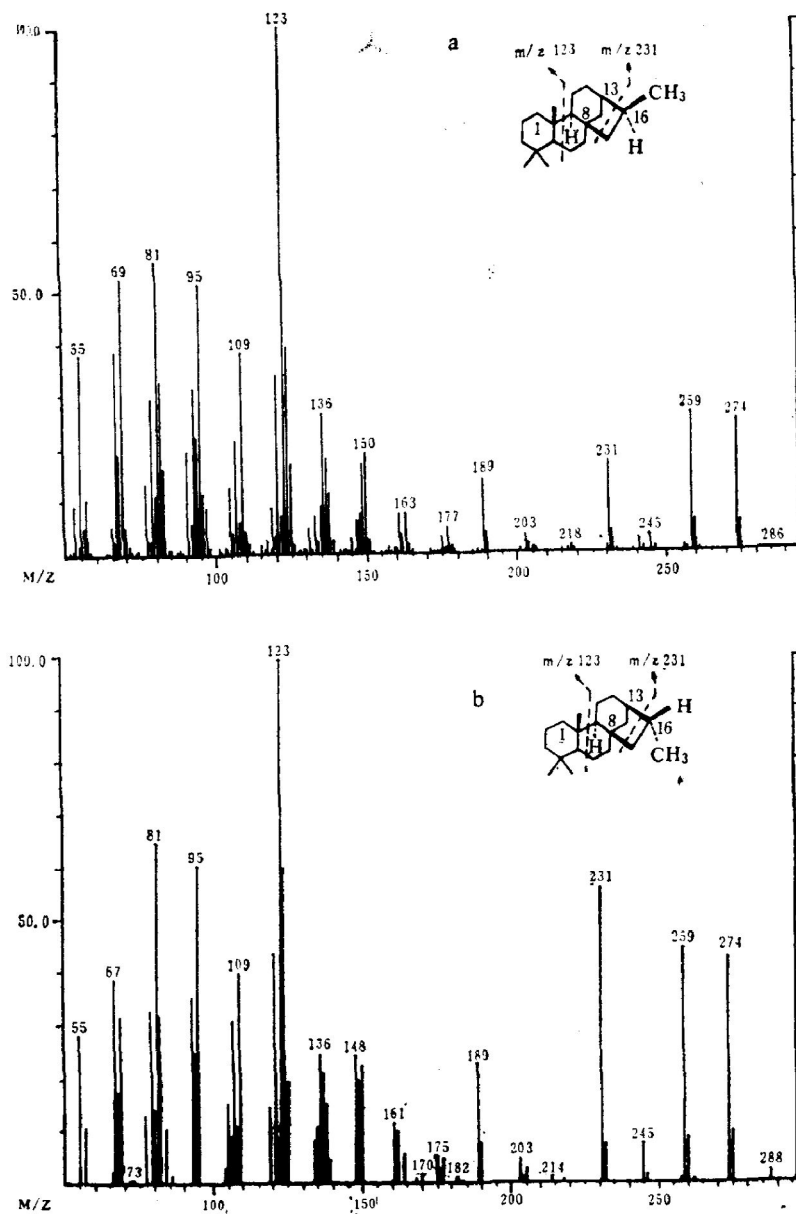


图10 扁枝烷质谱图

a—16 α (H)-扁枝烷, b—16 β (H)-扁枝烷

16 β (H)高达18.86, 反应并未达到终点。

3. 树脂二萜类演化模式初探

生物标志物在地质体中的反应总是以一种系统的方式来改变从生物继承来的骨架结构, 从而转化为热力学上最稳定的对应饱和烃和芳烃。根据上述分析可以认为, 在树脂二萜类的形成和演化过程中, 主要发生了歧化反应、脱官能团作用、芳构化作用、异构化作用以及C环的断裂等。

树脂二萜烃在早期成岩作用阶段就先于其他烃类大量形成。歧化反应使之形成饱和的和芳构化的二萜类, 这方面松香烷骨架比较突出(图6, 7); 脱官能团作用使之主要形成饱和的二萜烃, 这时海松烷骨架尤为明显。在成岩作用阶段, 松香烷型二萜类更主要的作用是成岩芳构化, 这使松香烷骨架在未成熟或低成熟阶段就形成大量的芳构化产物。海松烷型二萜类成岩芳构化作用强度弱, 主要是以饱和的二萜烃存在。随成岩作用逐渐加强, 树脂二萜类进一步发生歧化反应和热芳构化作用, 脱烷基作用也随之加强。在未成熟的舒兰褐煤产生的烃类中, 二萜类化合物甚丰, 饱和烃主要由二萜类组成, 芳烃主要是芳构化的二萜烃, 而正构烷烃和其他芳烃含量很低, 甾烷和五环三萜烷也不丰富(图2a, 2c)。高温热解模拟煤化作用实验表明, 舒兰褐煤发生热裂解形成分子量较小的化合物, 主要是正构烷烃和轻芳烃(图2b, 2d)。扁枝烷在热的作用下, 16 α (H)-异构体发生热催化异构化作用向16 β (H)-异构体转化。芳构化二萜类在这种高温热解条件下, 不仅发生脱烷基和结构重排, 形成更稳定的菲系列化合物, 而且进一步发生C环的断裂而形成萘系列化合物。这说明随着成熟度增加, 树脂体将进一步转化为烃类, 形成以分子量较低的正构烷烃和芳烃为主要成分的轻质原油。

树脂二萜类这一演化模式为地质体中树脂体成油、成气过程提供了重要信息。根据上述结果, 可以认为富含高等植物树脂的含煤地层或生油岩是低成熟油的重要烃源, 其生烃的阶段可以早于生油门限。如某些早期成岩成因的低成熟油可能就直接来源于这种树脂二萜类的转化。同时, 正如图7、图8和图9所示的反应那样, 在树脂二萜类的形成和演化过程中还将伴生天然气。这就是说富含树脂体的油源层在特定的条件下还可以形成天然气藏。

三、结 论

1. GC-MS分析表明, 舒兰褐煤中含有丰富的松香烷型、海松烷型和贝壳松烷型三种骨架类型的二萜类化合物。

2. 树脂二萜类早期成岩产物的分布具有一定规律性。松香烷型二萜烃主要以芳构化产物为主, 海松烷型二萜烃则主要以饱和的二萜烃存在, 而扁枝烷主要是动力学控制的产物16 α (H)-异构体。

3. 在成岩作用阶段, 具松香骨架的二萜烃其主要反应是芳构化, 其次是歧化反应。海松烷型二萜类的主要反应是脱官能团作用。在高温热模拟实验条件下, 扁枝烷发生热催化异构化, 芳构化二萜类发生脱烷基和结构重排, 以及C环的断裂, 形成菲系列和萘系列化合物。

4. 富含树脂体的含煤地层或生油岩是形成低成熟原油和天然气的良好母岩。如果这种母岩进入成熟阶段, 树脂体将进一步转化成烃类, 形成轻质原油。

致谢 工作中得到我院王培荣、方孝林、徐虎、王铁冠同志的指导、帮助, 作者谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Bames, M.A. et al., 1983, *Adv.Org.Geochem.*1981, Wiley and Sons Ltd., PP.289—297.
- [2] Englinton, G.and Murphy, M.T.J., 1969, *Organic Geochemistry, Methods and Results*, PP. 599—618, Springer, New York.
- [3] Livsey, A.et al., 1984, *Adv.Org.Geochem.*1983, Pergamon Press, PP. 73—81.
- [4] Noble, R.A.et al., 1985, *Geochim.Cosmochim.Acta*, Vol.49, PP.2141—2147.
- [5] Philp, R.P.et al., 1981, *Geochim.Cosmochim.Acta*, Vol.45, PP.1173—1180.
- [6] Philp, R.P.et al., 1983, *Adv.Org.Geochem.*1981, Wiley and Sons Ltd., PP.698—704.
- [7] Simoneit, B.R.T., 1977, *Geochim.Cosmochim.Acta*, Vol.41, PP.463—476.
- [8] Simoneit B.R.T.et al., 1986, *Adv.Org.Geochem.*1985, *Org.Geochem.*, Vol.10, PP. 877—889, Pergamon Journals Ltd.,

DIAGENETIC PRODUCTS AND THERMO - TRANSFORMATION OF RESINOUS DITERPENOIDS

Dai Qinglin Mei Bowen

(Jiangnan College of Petroleum)

Abstract

The distribution and evolution of the hydrocarbons with skeletons of abietane, pimarane and kaurane in early diagenetic process, and the structural transformation of these diterpenoids under the condition of high temperature thermo-simulation, are discussed in this paper. The authors suggest that coal-bearing strata or source rocks rich in resinite are good source rocks of the lower matured oil and gas.