

# 用稳定碳同位素 $\delta C^{13}$ 值识别 干酪根类型的尝试

黄 籍 中

(四川石油地质勘探开发研究院)

近年来,在石油成因的研究中,晚期成油学说已越来越为广大石油工作者所承认,并为勘探和实验的实践逐步证实。该学说的要点是:有机质堆积后,经生化阶段逐渐形成干酪根(Kerogen)即油母质(不溶有机物总称)。干酪根是一种网状结构的高分子聚合物,由环烷烃、芳香烃(间有杂环和脂肪链族)缩聚而成。

干酪根的热稳定性较低,活化能力较高,因此在成岩温度和时间的作用下,热降解形成石油和天然气。起初形成一种类似于干酪根的较小的含杂原子的高分子化合物——MAB抽提物,尔后进一步失去H、S、N裂解形成类石油——微石油(由烃、非烃、沥青质组成)。

不同类型的干酪根将形成各种不同的产物。石油主要由腐泥类或脂类(I型)干酪根在适当的温度和时间作用下形成;天然气则从有机质的堆积开始至过成熟阶段都可以形成,不过,大量的天然气的形成主要来自腐殖类(II型)干酪根。因此,对于干酪根的研究,在油气普查勘探中有着十分重要的意义,它不但可以正确识别有机质的类型和成熟度,而且从本质上可判断生油层(岩)的生油机能。

目前,对于干酪根的提取,多为化学法,用大量的化学试剂以除去岩样中的无机矿物。这种方法,流程时间较长,且难以达到C、H、O元素测定的精度,同时对干酪根元素组成有着明显的影响。在一般的试验条件下也很难得到O元素参数,同时用所测元素作H/C、O/C原子比类型图,相互差别很小,均为成熟后期,难以区分有机质的三种类型,从而失去了对生油岩(层)机能的判别能力。

笔者根据近年来的实践,试图从干酪根中的稳定碳同位素组成特征来识别有机质的类型。

## 一、机 理

稳定碳同位素由 $C^{12}$ 和 $C^{13}$ 组成。同一种元素的稳定同位素本身性质的差异是很小的(据文献记载,天然的含碳物质 $C^{13}/C^{12}$ 比值差在5%左右),在漫长的地质历史变迁中,有机质的碳同位素组成特征,主要受原始物质的同位素平衡和演化的影响,换句话说,碳同位素的组分特征反映了原始物质的性质(类型)。

碳元素是干酪根和油气的基本组分,干酪根是形成油气的原始有机质,因此碳同位

素组成特征反映了干酪根的基本特性(类型)。为了说明这个问题,我们对同一样品进行了有机溶剂抽提前后的比较测定,测定结果 $\delta C^{13}$ 值差别很小(表1)。

表1 MAB抽提前后 $\delta C^{13}$ ‰比较表

样号	岩 样	$\delta C^{13}$ 值‰	
		抽 提	未抽提
干6	灰色灰质粉砂岩	-22.4	-23.0
干22	灰黑色页岩	-21.4~ -21.7	-21.3
干25	黑灰色含云质泥质灰岩	-24.5	-24.5
干30	碳沥青	-34.9	-34.5

另外,根据演化程度不同的煤所测得的 $\delta C^{13}$ 值来看,它们与干酪根的差别也是不大的(表2)。

表2 演化程度不同的煤 $\delta C^{13}$ 值

地 区	层 位	煤 种	定碳比 %	$R_{m0.4}^O$ %	$\delta C^{13}$ ‰	备 注
中 坝	T <sub>3x</sub> <sup>3</sup>	肥 煤	70±	0.951	-21.7	R <sup>O</sup> 由西安煤炭研究所陈佩元同志测定
中梁山	P <sub>2</sub> <sup>1</sup>	焦 煤	80±	1.720	-20.5~ -21.5	$\delta C^{13}$ 共测5个样品 R <sup>O</sup> 由韦国秀同志测定
南 川	P <sub>2</sub> <sup>1</sup>	无烟煤	90+		-20.6~ -21.5	

由此说明,煤和干酪根一类有机质的碳同位素组成特征,主要是反映原始有机质的类型。因此,可借鉴于干酪根的碳同位素组成特征来识别有机质的类型。

## 二,几类典型的有机质的碳同位素组成

### 1.现代沉积物有机质的碳同位素组成

1968年Humt对美国东北部大陆架海底表层沉积物的有机质进行了较为系统的测量。大陆架海底表层及近岸(河)地区的有机质 $\delta C^{13}$ 值变化在-18.8~-29.2‰之间(PDB标准<sup>[11]</sup>)。其中海域主要为-18.8~-22.0‰,频率分布70%以上为-20.0~

-22.0‰;在岸区或近岸区 $\delta C^{13}$ 值普遍以高负值出现,多数在-23‰以上,其中约有70%在-23.0~-25.0‰之间(图1)。这一碳同

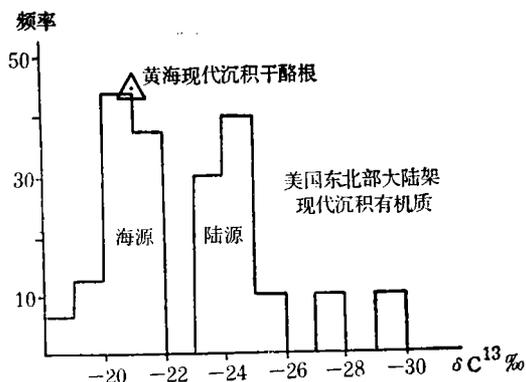


图1 美国东北部大陆架海底表层及近岸区沉积有机质 $\delta C^{13}$ 值变化图

位素组成特征,根据S.P.Riley的认识,前者属于海源(相)有机质,后者属于陆源(相)有机质。它们与水域和搬运途径息息相关, $\delta C^{13}$ 值显示出准平面上的明显差异(纵面差异较小),界于两者之间地区,从地理位置分析,很可能是一种混合型, $\delta C^{13}$ 值在-22~-23‰之间。

Humt和Riley的认识,又为德根斯(1969)发表的大量实际资料所证实(表3)。淡水和河口现代沉积物有机质 $\delta C^{13}$ 值为-25~-26‰,大陆棚和深海海底沉积物有机质 $\delta C^{13}$ 值为-20‰左右。

上述现代沉积物有机质 $\delta C^{13}$ 值的分布特征,同我国黄海海底表层黄灰色粉砂质软

表 3

现代沉积物中有机碳的 $\delta C^{13}$ 值含量 (据德根思1969)

	-15	-20	-25	-30	-35 $\delta C^{13}\%$
淡水沉积物			+		
土壤腐殖酸			+		
河口沉积物 (北大西洋)			+		
大陆棚沉积物 (北大西洋)		+			
深海底沉积物 (北大西洋)		-			
深海底沉积物 (腐植酸)		+			
深海底沉积物 (西南太平洋)		+			
深海底沉积物 (印度洋)		-			
深海底沉积物 (南大西洋高纬度)			+		

深

泥干酪根  $\delta C^{13}$  值 (1978年测) 十分相似, 其值  $-21.0\%$  (周口店灰岩标准<sup>[11]</sup>)。笔者认为, 该采样点远离岸(河)区处于海相生物的发育地带, 其  $\delta C^{13}$  值同样反映了海源有机质的碳同位素组成特征。

两种类型的有机质  $\delta C^{13}$  值的明显差异, 1971年安藤直行(日本)作了如下解释: “陆生植物同海洋植物的  $\delta$  值差异, 可以认为是因为陆生植物同化空气中的二氧化碳, 而海洋植物不同化在水中溶解的二氧化碳, 却同化重碳酸根或碳酸根离子。海洋动物与海洋植物的  $\delta$  值相似, 是由于食物连锁的结果。”这一观点, 是可以接受的, 因为空气中的  $CO_2$  富含  $C^{12}$ , 所以陆源有机质的  $\delta C^{13}$  值显示为轻型  $C^{12}$  同位素的组成特征。

## 2. 腐殖煤的碳同位素组成

四川盆地晚三迭纪和二迭纪地层中有着广泛发育的煤层, 根据大量的宏观和微观的煤质资料判断, 它们属于腐殖煤, 由高等植物的木质素、纤维素演化形成。从测得 7 个煤样和 5 个煤干酪根的  $\delta C^{13}$  值来看(图2),  $\delta C^{13}$  值都在  $-20\sim-22\%$  之间, 说明它们以富含  $C^{13}$  重型同位素为特征。这种碳同位素组成特征与现代植物存在着明显的差异。对于这个问题, 只能这样解释: 高等植物在成煤过

程中, 随着芳香结构 (C—C) 逐渐加深, 致使同化空气中  $CO_2$  所形成的物质 (如碳水化合物、叶绿素等) 消失, 因而以  $\delta C^{13}$  低负值特征出现。

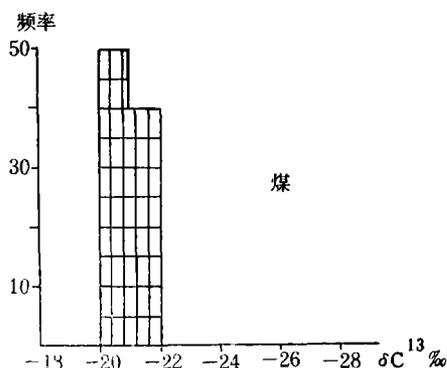


图 2 腐殖煤的碳同位素组成特征图

上述腐殖煤的  $\delta C^{13}$  值, 也适合于我国北方二迭和石炭二迭系煤层 (内蒙的 P<sub>1</sub>S 煤为  $-21\%$ , C—P 煤为  $-20.6\%$ )。

## 3. 沥青煤的碳同位素组成

在我国南方的煤田勘探中, 下古生界普遍发育沥青煤。这种沥青煤, 实际上有两种类型: 一种是石油的演化产物 (包括氧化、热解等作用), 如四川广元田坝寒武系的沥青脉, 江、浙、湘等省的沥青煤可能属于此类; 另一种为腐泥煤, 在显微镜下见

有大量的菌藻等低等生物化石，未见任何木质结构的镜质组或丝质组碎片（据西安煤炭研究所资料）。无论属那一种类型，都是由富脂类有机质演变而来，碳同位素组成以富含 $C^{12}$ 轻型同位素为特征。我们测定的资料也证实了这一点，如浙江、湖南等地的志留系沥青煤 $\delta C^{13}$ 值为 $-25.7 \sim -30.1\%$ ，陕南、川西北震旦系的碳沥青（或称藻煤）为 $-35.0 \sim -36.3\%$ 。显然，不同于上述腐殖煤的碳同位素组成特征（图3）。

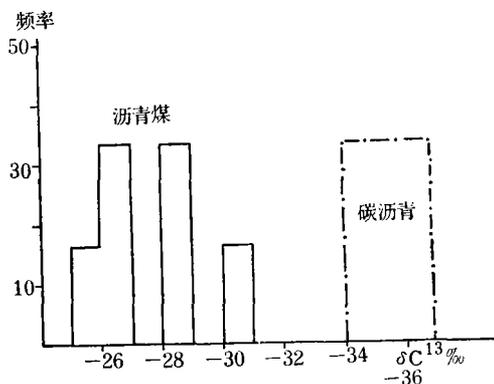


图3 沥青煤的碳同位素组成特征图

#### 4. 沥青脉的碳同位素组成

四川盆地的广元田坝和矿山梁地区（构造），在寒武纪和志留纪地层中广泛分布着沥青脉，根据其围岩和构造的关系分析，它们是由石油氧化干涸形成的。

1971年陈文正等同志进行了大量的实地调查和碳同位素的测定与研究。现将测定的 $\delta C^{13}$ 值编于图4，从该图看出，沥青脉的

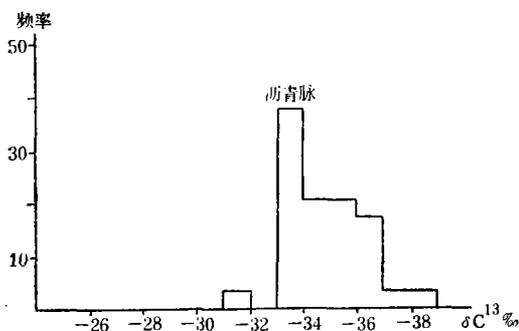


图4 沥青脉的碳同位素组成特征图

$\delta C^{13}$ 值为 $-32.0 \sim -38.3\%$ ，其中多数在 $-33 \sim -36\%$ 之间，说明沥青脉特别富含 $C^{12}$ 轻型同位素（与震旦系的碳沥青有某些相似之处），这是目前掌握的固态有机质中最轻型的一类。

#### 5. 石油的碳同位素组成

四川盆地的原油主要产自陆相的侏罗系和局部地区的海相三迭系， $T_3X^2$ 地层（中坝等地）在产天然气的同时亦产部分轻质原油和凝析油。它们的碳同位素 $\delta C^{13}$ 值，侏罗系为 $-26.8 \sim -30.2\%$ ；三迭系为 $-26.3 \sim -32.4\%$ ，其中多数为 $-27 \sim -30\%$ 。 $T_3X^2$ 的原油和凝析油比较特殊， $\delta C^{13}$ 值在 $-20.6 \sim -24.8\%$ 之间，以富含 $C^{13}$ 为特征，显示了成油母质类型的差别（图5）。

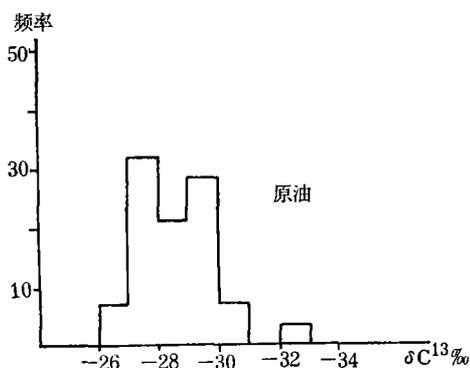


图5 石油的碳同位素组成特征图

#### 6. 天然气的碳同位素组成

四川盆地广泛分布着天然气。有的以油田气出现，有的以纯气田气（干气）出现，有的介于两者之间，在产天然气时亦产部分或少量的原油和凝析油。无论是那一类天然气，它们都以富含 $C^{12}$ 同位素为特征，与固态和液态有机质相比，除沥青脉和碳沥青外，没有比它们更轻的了。 $\delta C^{13}$ 值大致为 $-28.9 \sim -39.9\%$ ，显示了在天然气的形成过程中，携带了轻型同位素 $C^{12}$ ，或固有轻型同位素 $C^{12}$ 的分馏。

煤层气的碳同位素组成， $\delta C^{13}$ 值 $-34.5$

~-40.2‰之间。云南程海的沼气（生物成因）， $\delta C^{13}$  值在 -63.5~-69.3‰ 之间，显示了高负值。

上述天然气，随着地层时代的变老，碳同位素 $\delta C^{13}$ 值具有越来越重的趋势。这是由于热演化造成的。

### 三、干酪根同位素的类型划分

以上几类典型有机质的稳定同位素组成特征，基本上可分属两大类型：一类属于腐殖型，如岸区和近岸区的现代沉积物的有机质，其中特别是陆源植物，以及由这类高等植物所形成的腐殖煤；另一类属于腐泥型，如海洋或淡水性的浮游生物（富脂类）为主的现代沉积物有机质，以及由这类有机物所形成的石油、腐泥（藻）煤和由石油演变的产物——沥青脉、沥青煤等。前者以富含重型 $C^{13}$ 同位素为特征，后者以轻型 $C^{12}$ 同位素为特征。介于二者之间的是一种过渡型，称腐泥~腐殖（或腐殖~腐泥）型，如四川盆地中坝 $T_3X^2$ 的原油、凝析油和天然气属于这一类型。

鉴于以上认识，我们对属于源岩<sup>[31]</sup>（有一定丰度的泥质岩和泥晶灰岩）进行了干酪根的碳同位素测定，按测定的 $\delta C^{13}$ 值进行分类。

#### 1. I型（腐泥型）干酪根

属于I型的干酪根，四川盆地分布比较普遍。其中有：陆相侏罗系的凉高山和大安寨黑色页岩，为半~深水湖相沉积，有机质以富脂类为特征， $\delta C^{13}$ 值在 -25.5~-26.1‰ 之间；浅海相的志留系和寒武系的暗色泥质岩， $\delta C^{13}$ 值分别为 -26.5~-28.1‰ 和 -26.7‰；还有浅海台地碳酸盐沉积相的二迭系栖霞组、茅口组的泥晶和泥质灰（云）岩，以富含藻类等海相生物为特征， $\delta C^{13}$ 值为 -24.5~-30.5‰，其中多数在 -25~-27‰ 之间（图6）。

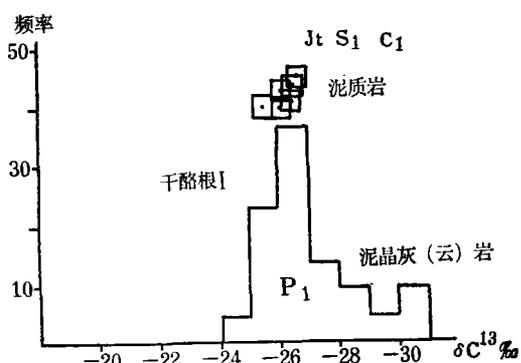


图6 I型干酪根的碳同位素组成特征图

在上述层系中或上下地层间或多或少的见到了石油（其中侏罗系已是油田），某些地区和层系目前虽未钻获石油，但大量资料证实，主要是由于有机质的成熟度过高，所形成的石油已演化为天然气。

#### 2. II型（腐殖型）干酪根

属于II型的干酪根，四川盆地主要分布在成煤环境的沼泽相。如上三迭系的须家河组、上二迭系的乐平煤系和下二迭系铜矿溪组等的泥质岩，富含腐殖质，以重型 $C^{13}$ 同位素组成为特征， $\delta C^{13}$ 值为 -20.4~-22.7‰，其中绝大部分在 -22‰ 左右（图7）。这类干酪根的 $\delta C^{13}$ 值与前述腐殖煤十分相似，反映了两类原始有机质很相近。

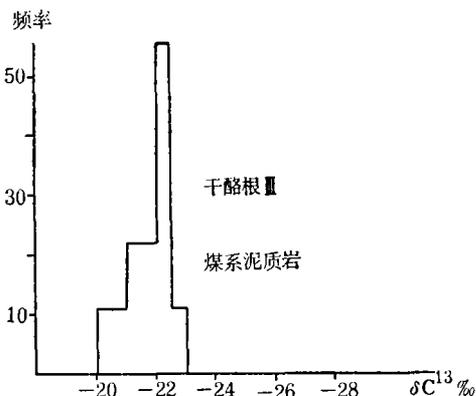


图7 II型干酪根的碳同位素组成特征图

Ⅱ型干酪根是形成天然气的重要的原始有机质。四川盆地上三迭系须家河组已钻获大量的天然气。

### 3. Ⅱ型(混合型)干酪根

Ⅱ型干酪根是一种过渡型,其特征介于Ⅰ、Ⅲ两种类型之间。据目前所掌握的资料,四川盆地川西北倒流河、中坝一带的 $T_3X^1$ 的黑色泥质岩,局部地区 $P_1^1$ 的部分泥晶、泥质灰岩,以及陕甘宁盆地的 $C_3t$ 和 $C_2b$ 层系的部分岩样,属于这一类型。 $\delta C^{13}$ 值分别为:  $-22.7\%$ 、 $-24.5\%$ 、 $-23.3\sim -24.6\%$ <sup>[1]</sup>。这一类型干酪根形成的油气的特征,亦介于两者之间。

最后必须指出,上述认识,仅仅是笔者根据目前所掌握四川几类典型有机质碳同位素组成特征,用于源岩<sup>[3]</sup>干酪根分类的一种尝试,在某种意义上讲也只是一种经验的总结或归纳,还有待于实践的检验和完善。不当之处,请批评指正。本文编写中张子枢同志在百忙中提出宝贵意见,特此致谢。

注:

$$[1] \delta C^{13}\text{‰} = \frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{样}} - (C^{13}/C^{12})_{\text{标准}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{标准}}} \times 1000$$

$$\text{PDB标准 } C^{13}/C^{12} = 1123.76 \times 10^{-6}$$

$$\text{周口店灰岩标准 } C^{13}/C^{12} = 1123.60 \times 10^{-6}$$

[2]引自兰州石油地质研究所范璞等同志提纯的干酪根测定值。

[3]源岩——指在地质历史中曾经或者仍在提供油气的岩石。本文选定的源岩干酪根为具有一定丰度的泥质岩和泥晶、泥质灰(云)岩,因为这类岩石没有或很少受外来有机质干扰。

[4]文中引用的资料,由陈文正同志直接参与或领导下测得。

### 参 考 文 献

- [1] 安藤直行(日)1971年,石油和同素位地质学——关于石油成因的同位素技术
- [2] F·M斯温等(美)1970年,陆相有机地球化学,1979年,钱吉盛、胡伯良译,科学出版社
- [3] J.P. Riley, R.Chester., 1979, Chemical oceanography
- [4] B.P. Tissot, O.H.Welte., 1978, Petroleum formation and occurrence

## 数 学 地 质 座 谈 会 在 无 锡 召 开

地质部石油普查勘探局委托石油地质中心实验室于1979年12月25日至1980年元月2日在江苏无锡召开了“数学地质座谈会”。到会代表共32名,会议还邀请了地科院地矿所四室、成都地院、北京工业大学、同济大学、胜利油田、中国科学院兰州地质研究所等单位九名代表,“石油地质实验数学短训班”的40名学员也列席了会议。各单位提供的论文和报告共25篇,会上宣读和交流了15篇,各邀请单位分别作了专题报告。

这次会议,是地质部石油系统开展数学地质工作以来的首次会议,与会代表认真总结和交换了各单位数学地质工作的经验和情况,反映了数学地质在短短的几年内进展迅速,培训了一批数学地质人员,建立了一支专业队伍,普遍应用了多元统计方法,在数学模拟方面也取得了一定成效。

会议期间,有关单位分别交流和介绍了数学地质在区域构造分析、沉积环境分析、碎屑岩划相、油层判别、油源探讨、有机地球化学、生油岩演化、油田水化学、化学分析等方面的应用情况和研究成果。内容比较丰富,展示了数学地质在石油普查勘探中的应用前景,使与会代表开阔了眼界、扩大了思路、坚定了信心。会议对目前研究工作中存在的问题、今后发展方向、分工协作、情报交流等也进行了充分的讨论和协商。