

碳同位素在苏北东台坳陷生油岩 研究中的应用

陆美芝 郭迪孝 胡惕麟 王荣福

(地质矿产部石油地质中心实验室)

碳是有机物质中最基本的组成元素之一，它参与了有机质的生存、堆积和演化以及向石油转化、直至油气运移、聚集的全过程。在这一系列的演化过程中，由于碳同位素的分异作用，以及它在各演化阶段所反映的组成和分布特征，这就为我们研究母质类型、生源构成、沉积环境等提供了多方面的可靠的信息。

苏北东台坳陷下第三系的暗色泥岩为具有生油能力的生油层系。自下而上有泰州组(Et)、阜宁组一至四段(Ef¹、Ef²、Ef³、Ef⁴)、戴南组一段(Ed¹)等六个生油层段，其中阜四、二段为主要生油层段。本文主要根据碳同位素的组成和分布特征，并结合其他地化指标，对上述各生油层系的母质类型、结构和演化，以及生油机理等进行探讨。

一、样品和实验

1, 样品: 共32块。其中戴南组一段5块, 阜宁组四段11块、三段7块、二段7块、一段1块, 泰州组1块。岩性均为暗色泥岩。

2, 实验: 对32块样品的干酪根和族组份(包括饱和烃、芳烃、非烃和沥青质)均进行碳同位素测定。实验流程大致为: 将样品置于真定制样装置中, 通氧气流燃烧, 获得纯化的二氧化碳, 然后在MAT250型质谱计上测量。测量误差为 $\pm 0.1\%$ 。

二、碳同位素与生油母质类型的关系

1, 生油层段的碳同位素分布

据国外资料报导, 现代陆生植物 δC^{13} 值平均为 -25.5% 、淡水浮游生物为 $-27-32\%$ 、海洋生物为 $-9-23\%$ 。这些数据说明, 海洋生物相对富集重碳同位素 C^{13} , 陆生植物和湖泊水生生物相对富集轻碳同位素 C^{12} ; 湖泊水生生物又比陆生植物更富集轻碳同位素。

从32块样品的干酪根碳同位素分析结果(表1、图1)可以看出:

(1) 六个生油层段的 δC^{13} 值分布在-23.6—-29.4‰范围之内, 恰与湖泊水生生物的碳同位素值相近, 说明了东台拗陷六个油层段以陆相湖泊沉积为主;

(2) 六个生油层段中, 阜四、二段的 δC^{13} 值较低, 分布范围为-26.1—-29.4‰, 平均值分别为-27.4‰和-27.6‰; 阜三段 δC^{13} 值较高, 平均为-25.2‰; 戴一段分布范围较宽, 分布在-23.6—-27.3‰之间。说明阜四、二段生油母质以湖泊水生生物为主, 阜三段以陆生植物为主, 戴一段由于沉积不稳定性, 有时以陆生植物为主, 有时以湖泊水生生物为主。

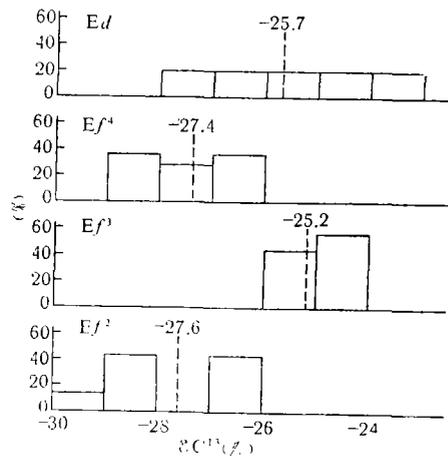


图1 东台拗陷生油层碳同位素分布图

东台拗陷各组段 δC^{13} 值分布表

表 1

层位		戴一段	阜四段	阜三段	阜二段	阜一段	泰州组
δC^{13} ‰ (PDB)	范围	-23.6— -27.3	-26.1— -29.0	-24.7— -25.8	-26.2— -29.4		
	平均值	-25.7	-27.4	-25.2	-27.6	-24.5	-28.0

2. 碳同位素与干酪根类型的关系

(1) 碳同位素与干酪根H/C原子比: 干酪根H/C原子比是确定干酪根类型的主要指标, 东台拗陷干酪根H/C原子比除个别样品大于1.5外, 其余均在1.5以下。图2反映了碳同位素与H/C原子比的关系。与Ⅱ型干酪根相对应的 δC^{13} 值小于-26‰, 与Ⅲ型干酪根相对应的 δC^{13} 值大于-26‰, 其点群性也极为明显;

(2) 碳同位素与干酪根二阶失重率(m_2): 二阶失重率近似于干酪根热解过程中生成的烃类化合物, 也可作为确定干酪根类型的一种指标。东台拗陷 m_2 大于20—25%的为Ⅱ型干酪根, m_2 小于15%为Ⅲ型干酪根。从图3看出, 前者对应的 δC^{13} 值小于-26‰, 后者大于-26‰, 与图2一致;

(3) 碳同位素与氢指数: 氢指数也是确定干酪根类型的指标之一。东台拗陷Ⅱ型干酪根的氢指数大于100, Ⅲ型小于100。相应的 δC^{13} 值也分别小于-26‰和大于-26‰(图4)。

由此可见, 东台拗陷下第三系生油层的母质类型与碳同位素之间存在着明显的规律性。H/C原子比1—1.5、 m_2 为20—25%、氢指数大于100的Ⅱ型干酪根, 其 δC^{13} 值均小于-26‰; H/C原子比小于1、 m_2 小于15%、氢指数小于100的Ⅲ型干酪根, δC^{13} 值均大于-26‰。说明Ⅱ型干酪根相对富集轻碳同位素 C^{12} , Ⅲ型干酪根则相对富集重碳同位素 C^{13} 。鉴此, 可以这样说, 碳同位素组成和分布特征可作为确定干酪根类型的依据一。同时, 东台拗陷划分Ⅱ、Ⅲ型干酪根的 δC^{13} 值可以-26‰为界限。

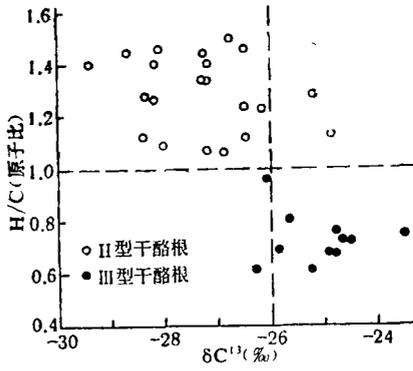


图2 东台拗陷 δC^{13} 值与H/C原子比关系图

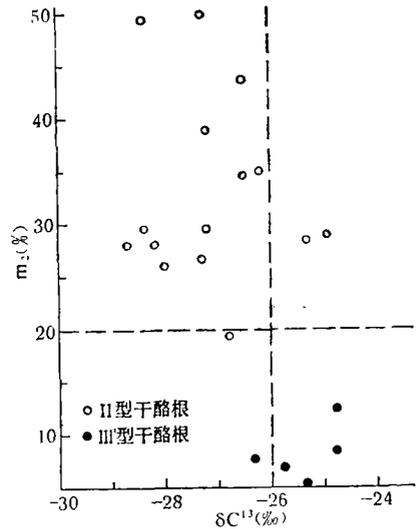


图3 东台拗陷 δC^{13} 值与 m_2 关系图

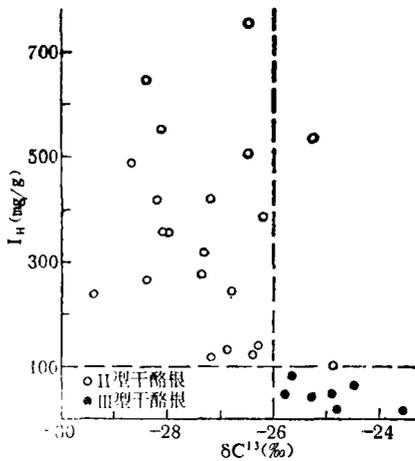


图4 东台拗陷 δC^{13} 值与氢指数关系图

3, 碳同位素与干酪根结构的关系

干酪根是一种结构极为复杂的混合物。目前尚未研究清楚。蒂索等人认为干酪根的骨架是缩聚了的芳香核——芳香片，在每层芳香片之间由杂原子键或碳键连结。不同类型的干酪根具有不同的结构，以生油为主的Ⅰ、Ⅱ型干酪根富含脂肪族结构，以生气为主的Ⅲ型干酪根由芳香族结构组成。芳香族结构与脂肪族结构相比，芳香族结构相对略微富集重碳同位素 C^{13} 。

$2920cm^{-1}$ 是干酪根脂肪族结构甲基、次甲基的伸缩振动吸收峰， $1600cm^{-1}$ 是干酪根芳香族结构 $C=C$ 基团伸缩振动吸收峰。 $2920cm^{-1}/1600cm^{-1}$ 反映了干酪根中脂肪族结构

和芳香族结构的主次关系，当比值大于1时，说明干酪根中脂肪族结构占优势，小于1则以芳香族结构为主。用 δC^{13} 值和 $2920cm^{-1}/1600cm^{-1}$ 比值作图（图5）。从图中可以看出， $2920cm/1600cm^{-1}$ 比值大于1的点，均在 δC^{13} 值 $-26.8--29.4\%$ 范围内，比值小于1的点 δC^{13} 为 -25.8% ，反映了干酪根脂肪族结构占优势时相对富集 C^{12} ，芳香族结构占优势时相对富集 C^{13} 。另外，以自由基浓度和 δC^{13} 作关系图（图6），也说明了这种规律性。

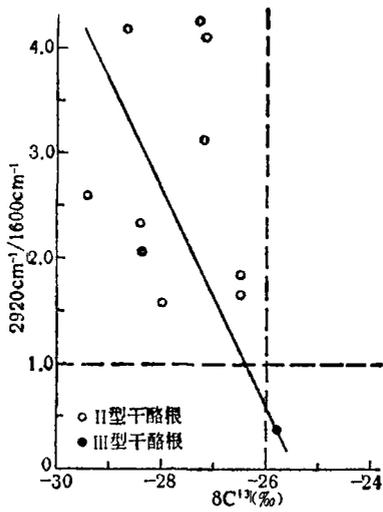


图5 东台坳陷 δC^{13} 与 $2920cm^{-1}/1600cm^{-1}$ 关系图

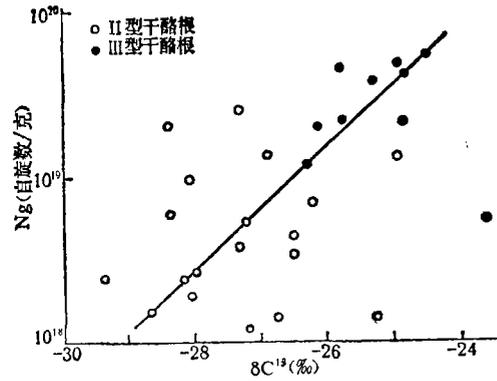


图6 东台坳陷 δC^{13} 与自由基浓度关系图

三、碳同位素与演化的程度关系

由于 $C^{12}-C^{12}$ 键和 $C^{13}-C^{12}$ 键稳定性的差异，断开 $C^{12}-C^{12}$ 键比断开 $C^{13}-C^{12}$ 键所需能量小。干酪根在热应力的作用下， $C^{12}-C^{12}$ 键首先断开，温度继续升高 $C^{13}-C^{12}$ 键才开始断裂，即向着有利于富集重碳同位素的方向发展。因此，干酪根在热降解过程中的 δC^{13} 值随着演化程度的加深而升高。根据资料分析，东台坳陷生油岩碳同位素分布特征也基本符合这个规律。图7是东台坳陷生油岩 δC^{13} 值与镜煤反射率(R_o)关系图、图8是 δC^{13} 值与 $1700cm^{-1}/1600cm^{-1}$ 比值关系图。从两图可以看出，在母质类型相同的情况下，碳同位素在一定程度上可反映演化程度。由于资料限制，目前还难以找出与演化阶段相对应的关系值。

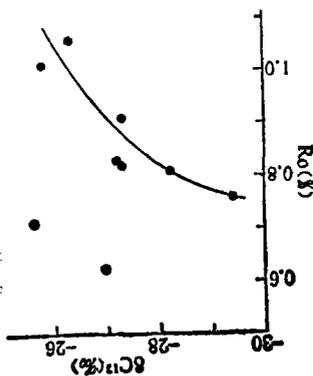


图7 东台坳陷 δC^{13} 值与 R_o 关系图

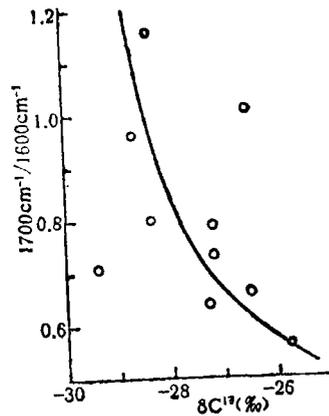


图8 东台坳陷 δC^{13} 值与 $1700cm^{-1}/1600cm^{-1}$ 关系图

四、 利用碳同位素进行油-岩对比

西德W.J.Stahl认为， 有成因关系的原油与干酪根之间有如下关系：

$$\Delta_1 = \delta C_1^{13} - \delta C_2^{13} = -0.5\%$$

$$\Delta_1 = \delta C_1^{13} - \delta C_3^{13} = +0.6\%$$

式中： δC_1^{13} 为干酪根实测值、 δC_2^{13} 为干酪根外推值、 δC_3^{13} 为原油沥青质实测值。

我们对戴南组、 阜三段和泰州组的干酪根和原油族组份作碳同位素类型曲线图（图9）， 分别求出干酪根 δC^{13} 的外推值， 并进行干酪根实测值和外推值相比较、 干酪根实测值和原油沥青质实测值相比较（表2）。 比较结果， 虽W.J.Stahl认为的成因关系

干酪根与原油 δC^{13} 值比较表

表 2

层 住	苏 1 2 4 井			苏 1 2 2 井			苏 1 3 6 井			苏 1 4 0 井		
	δC_1^{13}	δC_2^{13}	δC_3^{13}	δC_1^{13}	δC_2^{13}	δC_3^{13}	δC_1^{13}	δC_2^{13}	δC_3^{13}	δC_1^{13}	δC_2^{13}	δC_3^{13}
E _a ¹	-25.8				-28.4	-28.9	-27.3	-27.6	-28.7	-24.9		
E _f ⁴	-26.1			-28.2			-27.3 -29.0			-27.2		
E _f ³	-24.8	-26.7	-27.9	-25.7			-25.8 -25.3				-28.1	-28.8
E _f ²	-28.4						-26.3					
E _f ¹	-24.5											
E _t										-28.0	-28.2	-28.7

注： δC_1^{13} 为干酪根实测值、 δC_2^{13} 为干酪根外推值、 δC_3^{13} 为原油沥青质实测值。

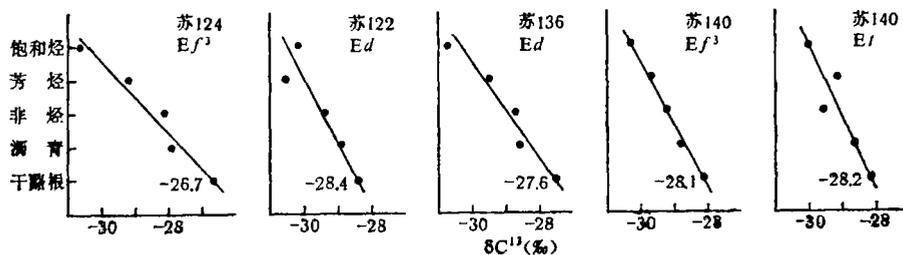


图9 东台拗陷干酪根和原油族组份碳同位素类型曲线图

不甚明显,但可以找出东台坳陷生油岩干酪根的实测值和外推值以及原油沥青质的实测值三者比较接近的数值,证明它们之间存在着亲缘关系。如:苏124井阜三段的干酪根、原油沥青质实测值与阜二、四段的干酪根实测值接近;苏122井戴一段的干酪根外推值、原油沥青质实测值与阜四段的干酪根实测值接近;苏136井戴一段的干酪根外推值、原油沥青质实测值与戴一段、阜四段的干酪根实测值接近;苏140井阜三段、泰州组的干酪根外推值、原油沥青质实测值与泰州组的干酪根实测值接近。由此可认为,戴南组原油主要来自戴南组本身生油岩和阜四段生油岩;阜三段原油主要来源于阜四、二段生油岩,其次为泰州组生油岩;泰州组原油来源于泰州组本身生油岩。另外,所有组段的原油均不可能来自阜三段的生油岩。由于资料较少,上述看法不一定全面,尚待进一步充实完善。

本文所用碳同位素分析资料,由本室章复康、魏珍等同志测定,在此谨表致谢!

(收稿日期:1983年5月21日)

参 考 文 献

- [1] Degens, E.T., 1969, Biogeochemistry of Stable Carbon Isotopes, in G. Eglinton and M.T.J. Murphy, eds., Organic geochemistry methods and results, New York, Springer-Verlag, P.304-329.
- [2] Stahl, W.J., 1977, Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration, Chemical Geology, Vol.20, No. 2, P. 121—149.
- [3] Stahl, M.J., 1978, Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.42, P.1573-1577.

(上接第47页)

化石还有 *Climacograptus* sp. 及少量的 *Pseudoclimacograptus* sp.。金粟山、尧山两地的笔石数量很丰富,但属种异常单调,个体又特别小。直笔石属与栅笔石属可分别占到总数的50%,同样的情况见于马渠岭组、段家峡组,后两组都是大量产直笔石属(也是占50%以上)的层位,皆位于平凉组之上。

综上所述,我们认为渭北地区,这套含直笔石化石的灰岩、泥灰岩地层,应属上奥陶统背锅山组。

晚奥陶世笔石在富平,蒲城的发现,再一次说明早奥陶世末期,由于加里东运动的影响,华北地台整体上升成为陆地以后,晚奥陶世来自祁连海槽的海水兽侵漫在华北大陆西缘的一些低凹地区。联系到阿盖特珊瑚、亚阿盖特珊瑚、结珊瑚、似网膜珊瑚、古蜂巢珊瑚等化石在内蒙大余太白彦花、伊金霍洛旗、宁夏固原、陕西陇县、耀县等地的发现来看,当时的古地理面貌是:华北大陆的西部边缘尚存在着指状海湾,这些指状海湾与我国西北、东南晚奥陶世海域相沟通。根据不断发现的珊瑚等底栖生物化石推测当时不可能是深海环境,而是阳光充足、温暖的浅海环境。

(何汝昌 陆瑞如)