

干酪根的化学组成、结构特征 及其有关类型参数的相关性

——准噶尔盆地上古生界干酪根地球化学特征的研究

李晋超 黄第藩 张大江

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

作者在对我国东部第三系干酪根类型参数研究的基础上,采集了准噶尔盆地上古生界的样品,除应用元素、岩石热解、红外光谱、碳同位素等分析资料外,还结合X-衍射和热解气相色谱等新的参数,对干酪根的化学组份和结构特征及其各类型指标的相关性进行了研究。同时,修定了干酪根类型划分的某些界限值,补充了某些参数,最后汇编了干酪根类型划分的地球化学参数对比表,为正确划分干酪根类型提供了依据。

干酪根成烃潜力及其产物类型的差别,主要取决于它的类型,因此,正确判别干酪根类型,对油气资源评价有十分重要的意义。在我们的研究中,采用三类五型的划分法,并相应地把我国陆相沉积盆地按其主力油源层的干酪根类型划分为五大油源区,即腐泥型、亚腐泥型、中间型、亚腐殖型和腐殖型油源区。前三大类每吨岩石的生油量分别为8—15、5—10和2—6kg,后两大类为0.5—3kg,其中腐殖型油源区以产气为主。在我国现有石油储量中,前三大类油源区占90%以上,充分表明了正确判别干酪根类型对油气资源评价的实际意义。

然而,尽管现在对于干酪根类型的研究方法已达10余种,也还有不断增加的趋势。实际上,任何一种方法仅是某一侧面揭示干酪根的组成和性质,也就是说,任何一种方法都有其局限性。因此,只有在充分研究干酪根的各种分类指标的基础上,综合应用各项参数,才有可能作出类型的正确判别。

我们曾经研究了我国东部第三系干酪根类型参数的相关性,并阐明了主要类型指标的相关关系。本文又采集了准噶尔盆地上古生界的45个样品,除进行了多种常用的实验方法检测外,还尝试应用X-衍射测定若干干酪根的芳香度,从干酪根组份和结构,特别是基团性质方面,进一步探讨有关类型参数的相关性,为正确划分干酪根类型提供依据。本文有关基本分析数据见表1。

一、元素组成

干酪根的元素组成,是表征干酪根类型的重要参数之一。不过,在应用这项参数时,应注意到由于干酪根中常常有稳定含氧矿物质存在,致使氧含量的测定值失去代表性。因此,我们把H/C原子比作为衡量干酪根类型的最重要的参数。

表1 准噶尔盆地生油岩类型参数和类型的综合判别

序号	样号	层位	深度 (m)	有机碳 (%)	R ₀ (%)	干酪根元素		ROCK-EVAL热解		岩石ROCK-EVAL热解				干酪根红外光谱吸收		干酪根Py-GC			类型综合判别
						H/C	O/C	I _H	I ₀	S ₂ /S ₃	I ₄	I ₀	T _{max} °C	δ ¹³ C‰	2900/1600	1460/1600	nC ₉ /nC ₁₀	nC ₇₊₈ ×甲苯	
1	J130-1	T ₂	270	1.76		1.01	0.17	308	42	5.53	166	30	431	-25.88		2.13	1.69	5.67	Ⅱ
2	夏6-2	T	2345	1.66	0.56	0.95	0.15	343	20	4.34	143	33	435	-25.79	0.902	1.27	1.89	5.23	Ⅲ ₁
3	夏6-3	P ₂	3263	3.00	1.00***	0.68	0.12	54	16		38		450	-19.81	0.284	12.16	0.58	5.05	Ⅲ ₂
4	夏14-3	P ₂	3566	1.71	>1.50	0.50	0.13	5	13	0.41	8	21	436	-19.91	0.036				Ⅲ ₂
5	夏23-1	P ₂	2715	0.84	0.44	0.72	0.11	122	9	0.30	13	44	434	-21.10	0.710	2.16	1.04	3.41	Ⅲ ₂
6	风5-2	P _{1f}	3158	0.56		0.58	0.11	26	15	0.11	7	64	439	-20.54	0.115	2.00	0.49	2.22	Ⅲ ₂
8	风6-1	P _{1f}	3351	0.32	1.00	0.67	0.12	52	15	0.06	9	162	436	-21.01	0.166	2.48	0.54	3.09	Ⅲ
9	风6-2	P _{1f}	3531.7	2.03	1.12	1.28	0.15	691	12	17.14	430	25	436	-24.85	1.323	1.29	3.03	7.07	Ⅱ
10	古17-1	P _{1f}	2531	1.30		0.55	0.08	22	11	1.00	10	10	439	-21.26	0.159				Ⅲ ₂
11	新148-1	P _{1f}	3294.5	2.75	1.18	0.68	0.11	77	13	2.35	36	15	444	-21.13	0.298	2.39	0.56	2.78	Ⅲ ₂
12	哈-1	C ₁₊₂	露头	0.66	1.99	0.17	0.04						446	-22.54	0.197	5.76	0.64	2.00	Ⅲ ₂
13	哈-2	C ₁₊₂	露头	0.67		0.15	0.03	4	10	0.02	0.3	14	466	-22.41		31.26	0.78	2.34	Ⅲ ₂
14	艾1-2	J ₁	2461	1.58	0.5	0.84	0.12	182	23	2.82	69	24	437	-24.41		2.35	0.89	4.75	Ⅲ ₁
15	艾1-4	T ₃	2982	0.76	0.61	0.66	0.11	138	16	0.18	34	193	435	-23.67	0.56	1.53	0.90	5.04	Ⅲ ₂
16	艾1-7	P ₂	4405	0.97	1.34	0.55	0.08	24	7	0.46	10	22	464		0.165	2.66	0.33	2.32	Ⅲ ₂
17	艾1-9	P ₂	4778	0.56	1.51	0.48	0.09	25	7	0.32	10	33	501	-21.40	0.076	1.90	0.71	3.46	Ⅲ ₂
18	艾1-10	P ₂	5048	0.92	1.78	0.44		4	5	0.44	7	17	545	-20.26	0.053	8.52	0.87	2.97	Ⅲ ₂
19	安12	E	露头	1.10		1.46	0.19	758	22	4.28	128	30	425	-23.80	1.974	0.90	2.44	1.60	I
20	三一-3	P ₂	露头	6.70	1.22	1.17	0.06	575	6	41.90	594	14	438	-26.74	2.774	1.42	1.72	3.85	Ⅱ

续表 1

21	灰-1	P ₂	露头	2.90	0.54	0.66	0.07	136	8	79	439	-21.67	0.601	0.259	1.48	0.99	4.94	Ⅲ
22	灰-5	P ₂	露头	42.2	0.61	1.53	0.06	964	11	1006	452	-30.91			1.85	11.11	25.83	I 1
23	灰-6	P ₂	鱼化石	9.6		1.29	0.09	695	30	626	441	-28.49	4.13	0.732	1.16	5.00	24.42	I 1
24	祁-1	C ₂	露头	0.22		0.45	0.11	13	18	13	487	-20.90	0.108	0.091	5.29	0.81	2.78	Ⅱ 2
25	火南1-1	J ₁	618.2	1.14	0.55***	1.08	0.15	412	26	19.67	432	-26.50			1.72	2.63	7.27	Ⅱ
26	火南1-3	P ₂ P	1668	2.85	0.86***	0.75	0.09	126	12	42.4	441	-22.06	0.536	0.168	2.46	0.57	4.86	Ⅲ 1
27	火南1-5	P ₂ P	1808.5	13.78	0.97***	1.43	0.05	751	9	168.65	447	-27.72			1.30	5.00	13.41	I 2
28	胜-20	P ₂ P	露头	1.30		0.26	0.25*	7	102	0.13	440	-23.02	0.049	0.029	3.35	0.27	3.08	Ⅲ 2
29	胜-9	C ₂₊₃	露头	0.87		0.25	0.25*	8	42	0.16	562	-20.71	0.082	0.059				Ⅲ 2
30	高-4	C ₁	露头	2.35	1.4	0.67	0.31*	56	9	2.43	473	-22.94				1.29	8.06	Ⅲ 2
31	风101	P ₁ f	3070.4	2.72		1.30	0.10		26.125	384	467	-26.05						Ⅲ
34	风104	P ₁ f	£151	1.76		1.10	0.12		24.84	352	14	-25.57						Ⅱ
35	艾101	P ₂	4253	0.70					0.04	1	35							Ⅲ
36	哈103	C	露头	0.68		0.44	0.04			0.01	29	-22.10						Ⅲ 2
37	三101	P ₂	露头	4.72		1.47	0.05			32.84	23	-28.28						I
38	三102	P ₂	露头	7.10		1.26	0.31			131.48	8	-26.87						Ⅱ
40	滴101	C ₁	露头	1.60	1.6	0.63	0.09			1.9	18	-22.95						Ⅲ 2
41	滴102	C ₁	露头	1.09		0.57	0.07			1.32	22	-22.53						Ⅲ 2
43	彩101	P ₂	1328	0.51	1.00	0.47	0.23			0.011	170	-20.21						Ⅲ 2
44	彩104	C ₁	3155	0.55		0.49	0.13			0.106	85	-22.28						Ⅲ 2
45	帐101	P ₂	露头	0.81	0.92	0.50	0.14			0.04	30	-20.47						Ⅲ 2

• 可能有地表风化作用导致的次生氧化作用

••• 参借周中毅等《生油层的古温地质模式与生油期》(1985)的数据

** 参借范光华、杨斌等《准噶尔盆地生油岩评价和油源对比》(1984)中的数据

把所测定的各样品干酪根的元素分析资料，点在范氏坐标系中，如图1所示。从中可以看出以下特点：

1.有一部分地面样品（如30、29、28和38），分布在图的右方，氧含量极高，O/C原子比高达0.25以上。看来，这是由于风化作用的结果，有难溶的次生含氧矿物形成或有机质遭受了明显的氧化。

2.在各时代地层中，腐殖型干酪根（Ⅲ型）占有相当大的比例，它们比较集中地分布在H/C原子比0.5—1.0、O/C原子比0.05—0.15范围之中。结合成熟度分析，这些Ⅲ型干酪根，包括原生Ⅲ型和衍生Ⅲ型两类。后者在成烃作用中，生成和排出过烃类，其H/C原子比明显的降低了。

3.有一定数量的点群，分布在H/C原子比>1.0的Ⅰ型和Ⅱ型干酪根的区间之中，它们主要属西北缘的风成城组和东南缘的上二叠统。可见，准噶尔盆地上古生界石炭、二叠纪地层中确实有优质油源岩存在。

4.有几个碳化程度极高的点子，大致分布在H/C原子比小于0.5、O/C原子比小于0.06的区间之中。它们属于西北缘哈山的中、下石炭统。应该说，它们已经处于表生作用带，完全丧失成烃能力了。这与镜下的观察结果，是完全一致的。

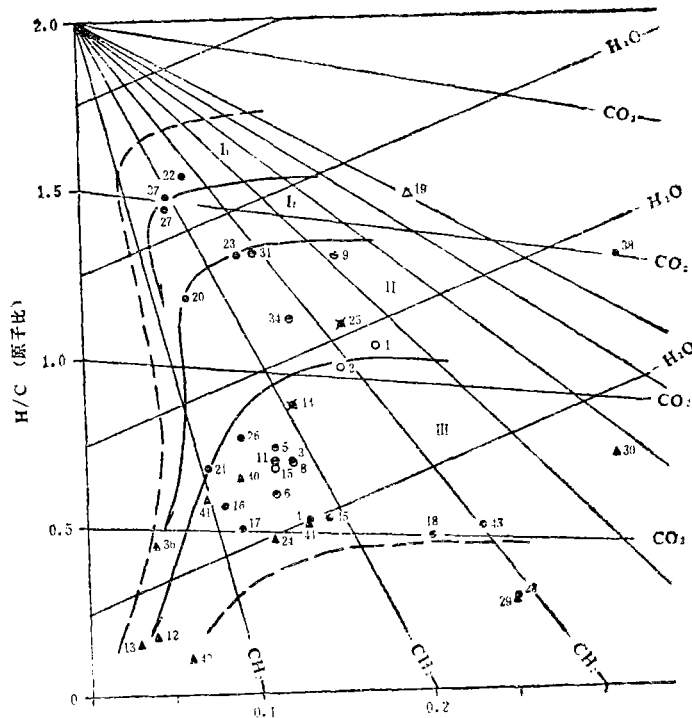


图1 干酪根元素组成的范氏分类图解

我们还研究了H/C原子比与有机质丰度的关系。准噶尔盆地大体存在着随有机碳含量增长而有机质类型变好的趋势。既表征沉积环境的差异，也反映了成烃作用对有机质丰度特别是类型的影响。Ⅲ型干酪根，有机碳含量一般不超过3%，变化在0.5—3%之

间,众数值在1%左右;Ⅰ型和Ⅱ型干酪根,有机碳含量一般大于1%,大多在1.5-2.5%之间。同时,值得注意的是:①东南部上二叠统油页岩段,有机质丰度极高,变化在6-15%之间,甚至可高达40%左右,是一种成烃潜力很高的油源岩;③在第三系地层中存在着一种有机质类型较好,而有机质丰度不高的油源岩,有机质碳含量一般在0.6左右,大多在0.3-1.0之间变化。这种生油岩,过去我们曾在南阳凹陷第三系地层中见到过,这是某种特定沉积条件下的产物,表现为有机质的补给低于正常水平的特点。其沉积条件是,在半干燥气候条件下,湖区周围植被发育有限,沉积中陆源有机碎屑的补给贫乏,而湖水中不很繁盛的藻类遂成为主要补给来源,且湖水具有一定的咸度,有机质保存条件较好。

二、干酪根热解产物的组成

我们曾经指出岩石热解色谱(Rock—Eval)资料在判别干酪根类型上的局限性(判别失真)。这就是:由于岩石的吸附性,而使有机碳含量低的岩石其氢指数(I_H)和类型指数(S_2/S_3)偏低;由于可溶重质组成参与 P_2 峰的形成,而使有机碳含量高具Ⅲ型干酪根的岩石,其氢指数和类型指数偏高;由于岩石中含氧矿物特别是普遍存在的碳酸盐矿物的影响,而使氧指数偏高,类型指数偏低。同时,对我国陆相地层中大量的分析资料的研究表明,我们于1981年参考法国石油研究院分类指标而提出的“X类型图解”,在分类界限上也有必要作某些修订。

因此,我们首先结合准噶尔盆地以往的分析资料,分别进行了H/C原子比与岩石 I_H 和干酪根 I_H 相关性的研究。结果表明:H/C原子比与干酪根的 I_H 对应关系良好,与岩石的 I_H 的对应关系虽然稍差,但也还是不错的。并据此确定了氢指数(I_H)的类型界限,再把它们标定在“X”类型图解上,进而把类型指数(S_2/S_3)的分类界限确定下来(见表3)。这样,我们就基本解决了在准噶尔盆地利用大量Rock-Eval分析资料,正确进行干酪根类型判别的问题。至少这种判别根据与其它地化参数的判别结果比较,具有最佳符合的效果,并有益于生产上的实际应用。

为了进一步研究干酪根热解产物的组成,我们首先对妖魔山芦草沟组的油页岩干酪根做了430、480、500和600℃这四个终温下热解产物的气相色谱分析研究。如表2所示,这些不同温度下的热解产物,除终温600℃的部分参数外,其组成及其有关参数基本相似,无重大差别。为了尽可能避免产物的二次裂解,我们选择430℃的终温(停滞时间为10 min),对样品进行了系统的检测(表2)。

表2 妖-5 干酪根不同温度下热解-气相色谱参数表

热解温度 (℃)	正构烃内分布(%)			化合物类型内分布 %			正构烃/ 烷基苯	甲苯×2/ nC ₇₊₈	异构烃/ 正构烃	Pr+Pr/ nC ₁₇	nC ₉ / nC ₁₀ ⁺
	C ₁₋₉	C ₁₀₋₂₂	C ₂₃ ⁺	脂	芳	杂					
250-430	64.9	33.1	2.0	93.1	4.5	2.4	25.83	0.09	0.005	0.071	1.85
250-480	63.6	34.3	2.1	93.2	4.3	2.5	24.40	0.15	0.006	0.053	1.75
250-500	65.8	32.3	2.1	93.0	4.3	2.7	24.84	0.12	0.006	0.073	1.92
250-600	75.8	23.1	1.2	93.1	4.8	2.2	22.18	0.14	0.004	0.077	3.13

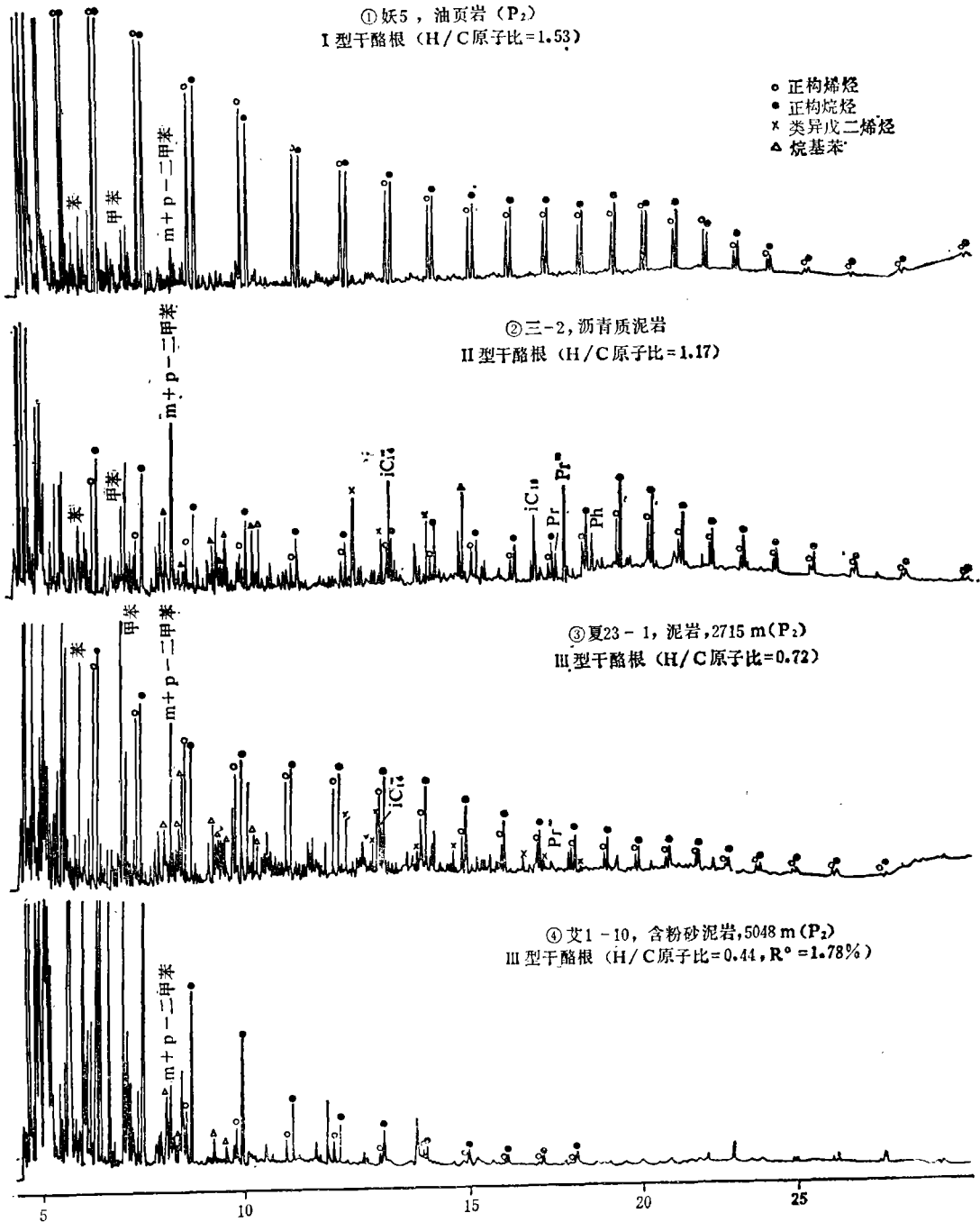


图2 几种有代表性的干酪根热解气相色谱图

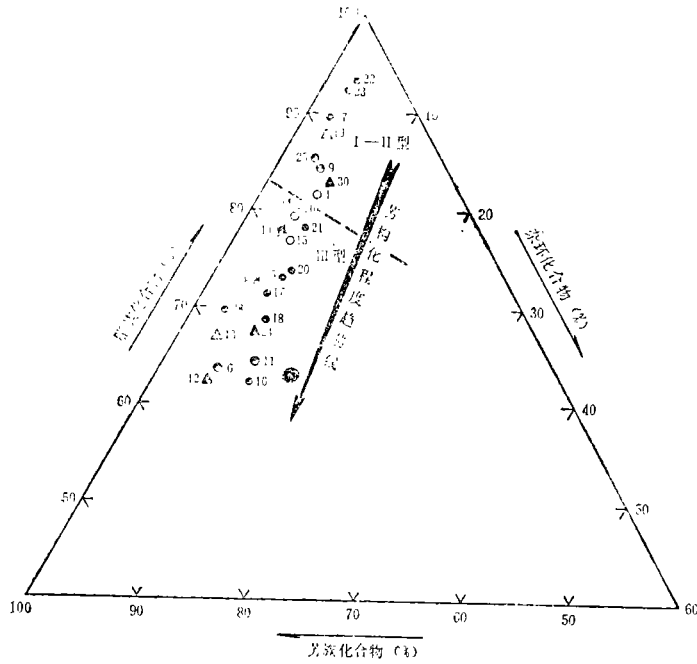


图3 干酪根热解产物族组成三角图

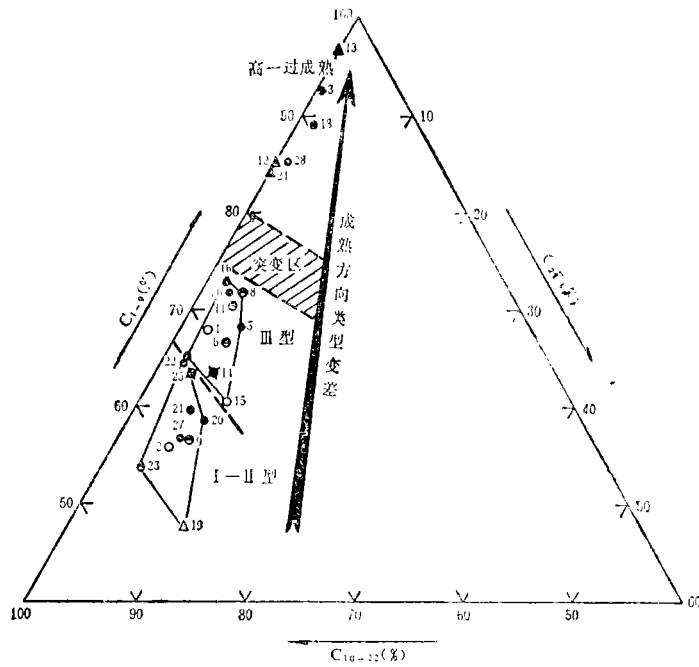


图4 干酪根热解产物中三个碳数级别的烷烃分布三角图

图2是我们从所测定的26张干酪根热解气相色谱图中选出的几种有代表性的谱图。它们明显反映了干酪根类型及其成熟程度对于热解产物组成的影响。

结合前述有关干酪根类型判别资料和成熟度资料,我们研究了热解产物的族组成(图3)和烷烃的分布特征(图4,表2)。

从图3可以看出,Ⅰ、Ⅱ型干酪根的热解产物,其脂族烃含量在80%以上,并有随类型变好而增长的趋势,而芳香烃含量不超过15%,脂芳比的下限值为5.4。Ⅲ型干酪根的热解产物,其脂族烃含量较低,变化在60—80%之间,而芳烃含量可高达33%并有随成熟度增加而芳烃化程度提高的现象。不过,还应该注意,产物的芳构化程度总是比干酪根本身的要低得多。像图中哈1、拐148这样的干酪根芳香很高的样品,它们的热解产物的芳香烃含量,也只在30%左右。

从热解产物中三个不同碳数级别的烷烃百分组成的研究中,我们发现(如图4所示),有一个突出的特点就是点群的分布并不连续,集中在两个区域之中。具体分析表明,Ⅲ型干酪根的热解产物中,轻质烃($C_1—C_9$)含量较高,在65%以上,变化在65—75%之间,而中等级别的烃类($C_{10}—C_{22}$)的含量不超过33%,重量烃含烃更少。Ⅰ、Ⅱ型干酪根的热解产物是以中等级别的烃类含量较高为特色的,最高达42%,变化在33—42%之间,轻烃与重烃之比(C_5/C_{10})的上限值为1.85。之所以造成Ⅲ型干酪根热解产物的烷烃组成较轻,而Ⅰ、Ⅱ型较重,在我们看来,这不仅与母质类型有关,而且与我们所采集的样品中,不少Ⅲ型干酪根的成熟度相对较高有一定的联系。不过,在这一不太高的成熟度的范围内,根据干酪根热解产物的族组成,判别其母质类型,仍然是基本可行的。其中轻烃与重烃的比值,就是一项重要的参数。Ⅰ—Ⅱ/Ⅲ型的界限值,应为1.85,Ⅲ型的高于Ⅰ、Ⅱ型。

在图5中,更值得注意的是最上角的一个轻质烃含量很高的点群,其 $C_1—C_9$ 烷烃的含量高达84%以上,最高达97%。这是高成熟至过成熟干酪根热解产物的特征。这时产物的烷烃组成完全丧失了判别母质类型的意义。图中两个点群的不连续显示着成烃产物的突变性质和烃类的裂解作用。我们在柴达木早2井的研究中曾经发现,当岩石中有机质的热演化达到镜质体反射率1.25%的成熟程度时(形成凝析油和湿气的条件),轻烃/重烃比值才急剧增长。我们现在在准噶尔盆地的干酪根热解产物的烷烃组成中也发现了同样现象。这些点群(如12、18、3、28等)的镜质体反射率已知在1.5%以上。据此,我们认为,可以把热解产物中烷烃的轻/重比(C_5/C_{10})等于3这一数值,作为凝析油和湿气出现的上限,即液态窗下限(相应的镜质体反射率应为1.3%)。可以看出,我们所采集的样品中,大多没有超过这一界限,仍处于液态烃形成的演化阶段之中,展示了良好的找油前景。

在上述研究的基础上,我们进一步分析了两个热解脂芳参数〔 $nHC/烷基苯$ 、 $nC_{7+8}/(甲苯 \times 2)$ 〕和两个芳烃内部参数(二甲苯/甲苯、 C_2 取代苯/甲苯)分别与干酪根H/C原子比的相关性,这些参数与干酪根类型之间的对应性是存在的。总的趋势是,随着干酪根类型的变好,这四个参数值都增大。表明干酪根的类型越好,脂族性质越强(包括脂族烃和烷基取代),故其热解产物中不仅显示出脂族化合物的优势,而且芳核周围的取代烷基也比较丰富。因此,用这些参数值划分Ⅰ、Ⅱ型与Ⅲ型干酪根是可靠

的。同时脂芳参数在干酪根类型的细分上效果较好，相应的界限都可以初步确定下来，而芳烃内部参数，特别是对于 I、II 型干酪根的细分已经没有太大的意义了。因为，这时曲线的斜率增大，即随着 H/C 原子比的增长而芳烃指数变化不太大。

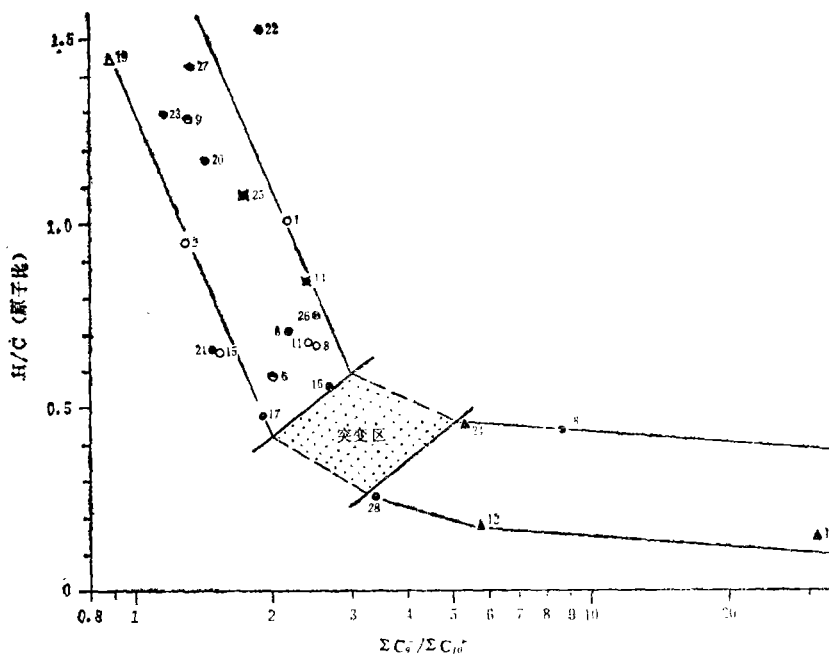


图5 干酪根的H/C原子比与干酪根热解产物中 nC_{16}/nC_{10} 比的关系图
(突变区是关系线斜率的转换区)

总之，以上研究表明，热解气相色谱资料是一项判别干酪根类型乃至成熟程度的有益资料。与此有关的类型参数，可以很好地反映干酪根的类型及其化学组成的性质。

三、干酪根结构基团的性质和芳香度

众所周知，红外光谱吸收峰的位置及其相对强度，是干酪根中原子组成及其振动性质的反映，表征着缩合在干酪根中的化学基团的组成。不同类型和成熟度的干酪根，其基团性质有明显差别，I型和II型干酪根，脂族吸收峰较强；而III型干酪根和成熟度较高的样品，它们的芳核伸缩振动的吸收较强。

当我们把干酪根红外光谱测定资料绘制在分别以 1460cm^{-1} （甲基和亚甲基的吸收强度）、 1600cm^{-1} （芳核吸收峰强度）和 1710cm^{-1} （羰基吸收峰强度）为顶角的三角图（图6）时，自 1710cm^{-1} 角有一条约为 $1/3$ 的角分线，它就是I—II型干酪根的分界

线。下文将会谈到，这条线是按 $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1} = 0.45$ 确定的。图中有三个向量，分别表示脱羧、脱甲基+亚甲基（成烃作用）和芳构化作用（干成根本身的缩合作用）。颇有意义的是，这张三角图与干酪根元素组成的范氏图解有异曲同工之妙，显示出类似的演化轨迹。并且，它的优点在于表现了范氏图解所无法直接展示的在成烃作用中干酪根的结构演变特征，即芳构化和缩合作用；而且羧基的测定不受难溶无机含氧矿物和干酪根纯度的影响。图中的演化轨迹表明，干酪根的成烃演化开始表现为脱羧，而成烃作用和芳构化作用却不很明显。但是当羧基的相对含量演变到20%以下时，过程的性质发生了一个根本的变化。这时，以甲基和亚甲基脱除所表征的成烃作用，以及干酪根本身稠合芳烃的进一步缩合作用，遂成为演化过程的主导。图中所含艾参1井单井资料的演化线，也证明上述演化过程及所示不同类型干酪根演化轨迹的可靠性。那些紧靠 1600cm^{-1} 顶角的点群，如哈1、艾10等，已经是处于高成熟和过成熟的深度缩合状态之中了。还应该说明，这三角图中个别点的类型归属与范氏图解上的有些差别，如风6-2和鱼化石，但我们认为也许红外光谱的测定资料更为合理。

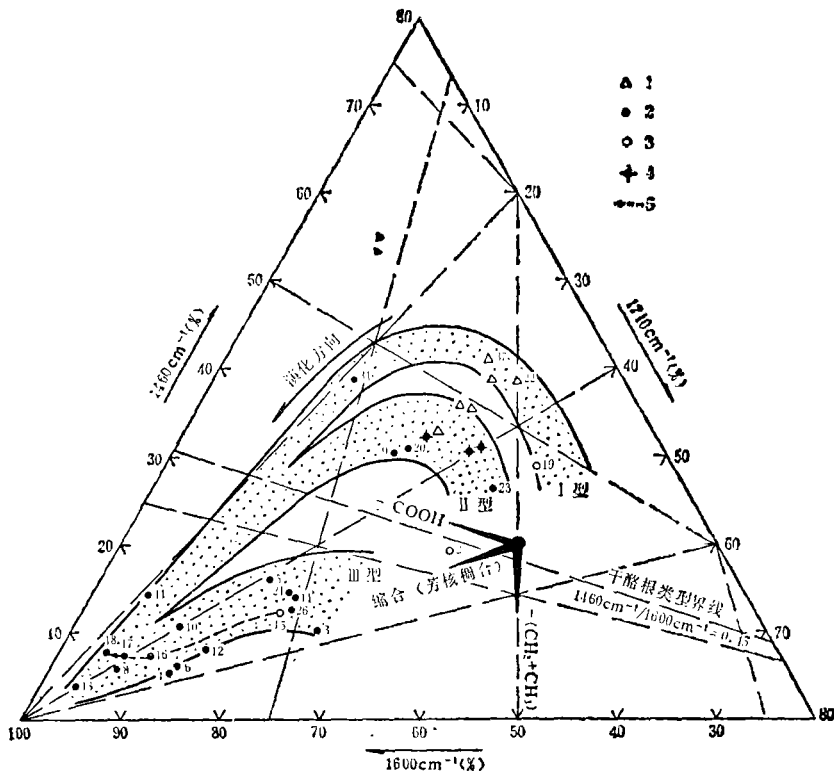


图6 干酪根红外光谱所表现的化学基团组成和结构演化三角图
 1. 油页岩（抚顺、茂名E、准噶尔P1）；2. 准噶尔上古生界生油岩；3. 准噶尔中、新界生油岩；4. 南阳凹陷下第三系生油岩；5. 艾参1井随埋深的演化线（2980—5048m）

在上述研究的基础上，我们结合以往的测定资料，研究了干酪根H/C原子比与红外光谱参数 $1460\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 、 $2900\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的相关性。可分别以0.45和0.9作为I—II型与III型干酪根的界限值。随着干酪根H/C原子比增大，尽管红外光谱参数值也有随之增大的趋势，但具体的类型划分的界限尚难以截然分开，有待进一步研究。

为了揭示干酪根的结构特点，用X-衍射法测定过几个干酪根样品的芳香度(fa)。根据原始谱图计算绘制了干涉函数曲线。如图7所示，不同类型和成熟度的干酪根的芳香

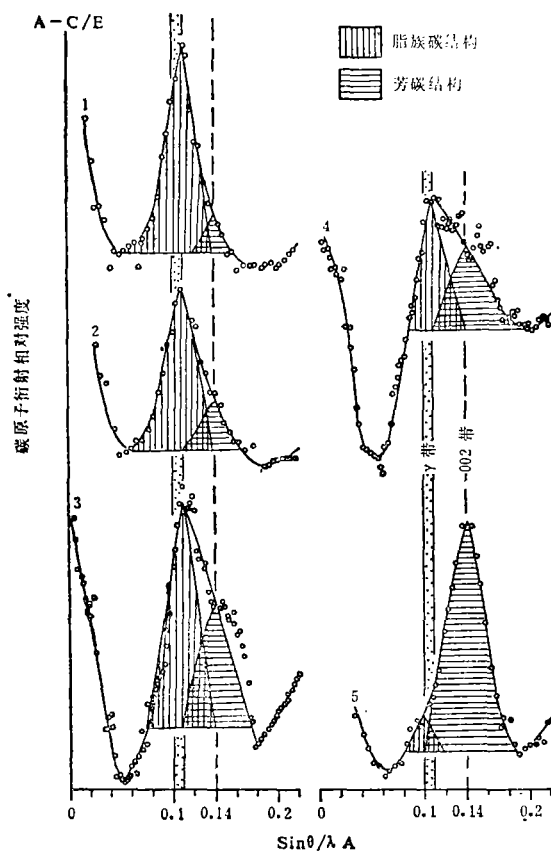


图7 不同类型干酪根的X衍射干涉函数曲线图

- A. 总衍射强度
 C. 非相干散射强度
 E. 纯粹由碳原子引起的独立散射强度
 A—C/E. 为独立散射强度占相干散射强度的比例
 λ . 波长(Å) θ . 入射角
 1. 妖5油页岩, 腐泥型干酪根, $f_a = 0.07$;
 2. 三101, 藻干酪根, $f_a = 0.18$;
 3. 凤101, II型干酪根, $f_a = 0.42$;
 4. 凤6-2, II型干酪根, $f_a = 0.49$;
 5. 拐148, III型干酪根, $f_a = 0.95$

结构的含量不同。图中峰值出现在 $0.10-0.11\text{\AA}$ 的 γ 带,代表脂族碳(直链和支链的)结构,在腐泥型干酪根中占绝对优势,其芳香度只有 $0.07-0.18$;而峰值出现在 0.14\AA 的“002”带代表芳碳结构,在高成熟的腐殖型干酪根中占绝对优势。例如盆地西北缘西段风成城组的拐148号样品,芳香度高达0.95。其H/C原子比只有0.68, R° 为1.18%可见其产烃能力已经很低了。相比之下,风成城组混合型干酪根的芳香度居中,如风6-2的 $f_a = 0.49$,H/C原子比1.28;又如风101的 $f_a = 0.42$,与元素资料H/C原子比=1.30吻合很好。这两个干酪根的芳香度数值在0.5附近,说明它们是比较标准的混合型,成潜力比腐殖型的拐148样品大得多,但又远不如腐泥型的妖5油页岩。这项测定资料表明,图6中所表现的干酪根组成和结构演化的轨迹取决于干酪根类型和成熟度规律是可信的。

四、干酪根的稳定碳同位素组成

结合以往我们在鄂尔多斯、南阳等地区的研究资料,编制了一张H/C原子比与 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系图(图8)。由该图可见,干酪根的H/C原子比与 $\delta^{13}\text{C}$ 值之间,有明显的规律可循。

随着H/C原子比的降低，碳的重同位素富集， $\delta^{13}C$ 值增大。这是由于干酪根组成中源于木质素、纤维素等的富 ^{13}C 的镜质组随H/C原子比降低而增长的缘故。反之，随H/C原子比的增长，则类脂组和碳的轻同位素 ^{12}C 富集， $\delta^{13}C$ 值变小。可见，干酪根的稳定碳同位素的组成与其生源构成密切相关，是干酪根类型划分的重要参数之一。

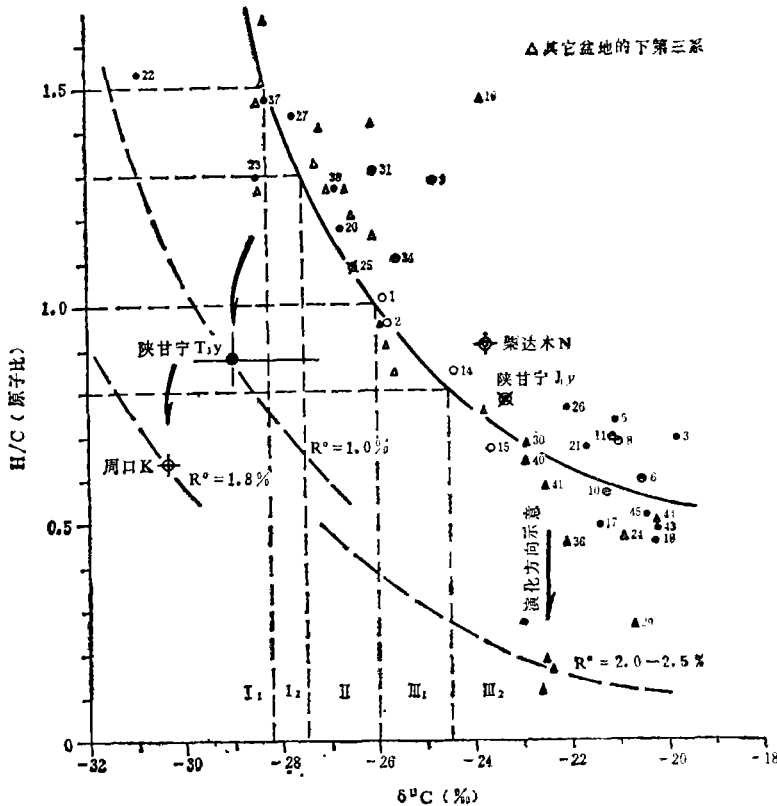


图8 干酪根的H/C原子与 $\delta^{13}C$ 值的关系图

图8中的回归线所表现的干酪根的H/C原子比与 $\delta^{13}C$ 值的对应关系是相当好的。同样证明了我们所分析的准噶尔盆地的样品中，大部分属Ⅲ型干酪根，也有一定数量的Ⅰ、Ⅱ型干酪根存在。

该图表明，干酪根的 $\delta^{13}C$ 值变化在 -31.0 — -20.0 ‰之间。Ⅰ型干酪根的 $\delta^{13}C$ 值 < -27.5 ‰，Ⅲ型干酪根的 $\delta^{13}C$ 值 > -26.0 ‰。但值得注意的是，某些过成熟的中-下石炭统样品的干酪根，其H/C原子比很低，而 $\delta^{13}C$ 值比高，处于标准腐殖型的范围，如哈山和东部滴水泉的样品等。有人曾推断，哈山中下石炭统海相黑页岩的原始有机质类型可能很好，而现在类型差是成烃热演化作用的结果。但是据碳同位素判断，其原始有机质类型不会超出Ⅲ型的范围。理由是：

1. 干酪根的碳同位素组成主要取决于原始母质的构成。沉积岩中的不溶有机质，其碳同位素组成的分馏作用，主要发生在成岩作用阶段，即发生在年青的干酪根随埋藏加

表3 干酪根类型指标的对应关系表

参 数	类 型	标准腐殖型 II-2	含腐泥的腐殖型 III-1	中间型或混合型 II	含腐殖的腐泥型 I-2	标准腐泥型 I-1	
干酪根的元素组成 (H/C原子比)		<0.8	0.8-1.0	1.0-1.3	1.3-1.5	>1.5	
干酪根稳定碳同位素 $\delta^{13}C$ (‰)		-20.0-- -24.5	-24.5-- -26.0	-26.0-- -27.5	-27.5-- -28.2	-28.2-- -31.0	
热解氢指数 I_H	岩 石 (S_2/S_3)	<70 (0.5)	70-150 (0.5-2.5)	150-400 (2.5-15)	400-800 (15-50)	>800 >(50)	
mg·HC/mg·Corg	干 酪 根	<130	130-250	250-600	600-900	>900	
红外光谱吸收	2900/1600	<0.4	0.4-0.9	0.9-1.5	1.5-3.0	>3.0	
强度比 cm^{-1}	nHC/烷基苯	<0.25	0.25-0.45	0.45-1.2			
热 解	nC ₇₊₈ /2×甲苯	<4.0	4.0-5.0	5.0-9.0	9.0-20.0	>20.0	
	C ₂ -苯/甲苯	<1.5		1.5-3.0	3.0-5.5	>5.5	
特 定 产 物 比	二甲苯/甲苯	<1.3+0.1					
	脂/芳	3.0-5.4 (1.8-3.0系过成熟III型)					5.4-8.5 8.5-23.5
	C ₉ ⁻ /C ₁₀ ⁺	1.85-3 (>3者系过成熟, 无母质意义)					0.85-1.85

深达到成烃门限状态这一阶段之中。在这个时期中,过程的性质是脱氧(脱羧)富氢而导致轻同位素的富集, $\delta^{13}\text{C}$ 值变小。而从深成作用阶段直到变生作用阶段的成烃过程中,干酪根的脱除富重同位素的 CO_2 的同时,伴随着富轻同位素的 CH_4 等烃类的产生。这种同位素分馏的补偿效应使得干酪根本身的碳同位素组成变化不大。这点不仅为模拟实验所证实,而且有实际测量资料为依据。胜利油田研究院曾提出,在成烃作用中干酪根同位素组成的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化不超过2‰;我们发现在柴达木早2井镜质体反射率从0.6%到1.85%,干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值反而下降了1‰。

2.从地质历史发展来看,石炭纪是地球上陆生高等植物空前繁盛,其化学组成中木质素、纤维素大量产生的时代。这就导致了碳同位素组成在生物界及沉积有机质中发生了一次突变,碳的重同位素大量富集, $\delta^{13}\text{C}$ 值突然增大。石炭纪是地质发展史上第一个广泛成煤的时代,这一碳同位素组成的重大变化,不论是在湖相沉积中,还是在海陆交互相和近海沉积中,都是一种十分普遍的现象。当时,在准噶尔台块西北侧的地槽中有大量陆源碎屑堆积,其有机质富含高等植物碎屑,以Ⅲ型干酪根为主,是完全可能的。

3.鄂尔多斯盆地的上三叠系延长统是该区最主要的油源层系,形成极为丰富的石油,造成了面积达数万平方公里的低渗低饱和油层(贫矿),估计总储量在400亿吨以上。而中一下侏罗统则是一套相当典型的煤系地层,所夹湖相沉积层不多。但是这两套地层的干酪根均属Ⅲ型(前者为Ⅲ₁型,H/C原子比为0.9;后者为Ⅲ₂型,H/C原子比为0.78,见图1-20)。那么它们在成烃性质和能力上何以有如此重大的区别呢?根据镜下观察、红外光谱特别是碳同位素资料的研究证明,延长统的干酪根并非原生Ⅲ型而是衍生Ⅲ型干酪根,是由Ⅰ—Ⅱ型干酪根经成烃作用衍生而来。其原始信息迄今仍储存在碳同位素的组成之中:延长统的 $R^o = 1.0\%$, $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值为 -29.0% ,属Ⅰ型;而延安统的 $R^o = 0.8\%$, $\delta^{13}\text{C}$ 的平均值为 -23.0% ,属Ⅲ型。准噶尔盆地哈山中下石炭系干酪根的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -22.5% ,即使是有过一些变化,也不会低于 -25.0% ,其原始干酪根亦应为Ⅲ型应该是没有多大问题的。考虑到Ⅲ型干酪根的成烃潜量一般不会超过30%,故其原始的有机碳含量不超过1%,这应该是合理的推断了。

五、小 结

根据以上研究结果,从干酪根类型划分指标的研究中,我们基本上查明了它们之间的对应关系。兹选择若干主要地球化学参数,列于表3中,作为准噶尔盆地各时代油源层类型判别的主要标准。应该说,这张类型指标的对应关系表,尽管在用以判别干酪根类型时,也会出现不尽一致的情况,但仍不失为各项判别指标的一种最佳拟合。同时,在处理某些非对应问题时,可以根据主要参数作出较为正确的判识了。

最后,我们将准噶尔盆地干酪根类型的研究结果和有关认识归纳如下:

1.根据类型指标相关性的研究结果,确定了各项主要类型指标的对应性(表3)。据此,对准噶尔盆地干酪根类型的综合判别证明,我们所采集的这些有相当代表性的样品,大部分属Ⅲ型干酪根。而且据同位素组成判断,这些Ⅲ型干酪根,绝大部分具有原

生Ⅱ型的性质，尽管它们的H/C原子比在成烃过程中有所降低，但一般并未出现像鄂尔多斯延长统那样的跨越类型界限的迹象。同时，类型判别也证明，本区石炭、二叠系和下第三系中有类型良好的、甚至成烃潜力很高的藻干酪根存在。

2.干酪根热解气相色谱的研究表明，本区上古生界主要油源层系，其干酪根的成熟程度大多没有超过液态窗的下限，这是油气资源勘探上的一个十分有利的条件。

3.根据干酪根红外光谱及X-衍射的研究，我们揭示了与干酪根类型及其成烃作用有关的干酪根组成和结构的演化规律，并把其表现在与范氏图解类似的干酪根化学基团和结构演化的三角图中。

4.哈拉阿拉特组的中、下石炭系的黑色板岩，不能作为克拉玛依油田的油源岩看待。在这套岩系中，有机质的碳化程度高，丰度也较低。再者，这套准地槽相的沉积地层，至少早在克拉玛依油田形成几千万年以前的中石炭世，就已经在地槽回返的褶皱运动中变质了。即便产生过油气，也无以赋存。至于在这些变质岩中少量的可溶有机质，包括脂肪酸在内，在我们看来是另有原因的，我们将在另文予以讨论。

本文样品采集得到了范光华，杨斌同志的支持，实验分析由我院实验中心、华北油田、中国科学院生物物理所进行，特此致谢。

（收稿日期：1986年9月8日）

参 考 文 献

- [1] 黄第藩、李晋超、张大江，1985，干酪根类型及其分类参数的有效性、局限性和相关性，沉积学报，二卷，三期。
- [2] 黄第藩、李晋超，1982，干酪根类型划分的X图解，地球化学，一期。
- [3] 黄第藩、李晋超等，1984，陆相有机质演化和成烃机理，石油工业出版社。
- [4] Degens, E. T., 1968, Biogeochemistry of stable carbon isotopes, In Organic Geochemistry----Methods and Results, p. 340-329, Springer-Verlag, New York.
- [5] Durand, B., 1980, Kerogen----Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks, Editions Technip, Paris.
- [6] Tissot, B. P. and Welte, D.H., 1978, Petroleum and Occurrence, Springer-Verlag, New York.

CHEMICAL COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF KEROGEN AND THEIR CORRELATION TO THE CLASSIFICATION PARAMETERS.....
GEOCHEMICAL STUDY ON THE UPPER PALEOZOIC
KEROGENS OF JUNGGAR BASIN

Li Jinchao Huang Difan Zhang Daijiang

(Research Institute of Petroleum Exploration and Development,
Ministry of Petroleum Industry)

Abstract

It is most important to make correct identification of kerogen types and to judge properly the interrelations among the type parameters, so as to correctly assess oil generation potential and its resources.

We have reported the study on type parameters of Tertiary kerogen in Eastern China. In this paper, using the analytical data of element composition, Rock-Eval, infra-red spectrum, carbon isotopic composition, pyrolysis gas chromatography, and X-ray diffraction, the chemical composition and structural characteristics for the Upper Paleozoic kerogens of Junggar Basin, and the interrelation among various types of parameters are studied. Some boundary values of kerogen classification are corrected and a few new parameters are added. In the end of this paper, geochemical parameters of kerogen types are compiled in a table which can be regarded as a basis for correct classification of kerogens.