

干酪根的结构与变化

林宗南 朱美茜

(地质矿产部石油地质中心实验室)

作者通过热模拟试验及各种分析实验,对干酪根的结构进行了研究。研究表明,(1)富氧类型的干酪根具有内催化作用,这种内催化作用超过了粘土矿物的催化作用;(2)干酪根的原生结构在时间-空间地质历史过程中,发生了老化和变蚀,使干酪根脱去大量的杂原子桥链,热降解反应速度也随之减低。这就为干酪根热降解机理的研究提供了理论依据。

干酪根的结构在当今有机地球化学研究中已有很多报道。但这些报道对干酪根结构的认识,只注意其脂链和芳香结构的数量和相对变化。本文除了研究反映干酪根结构的主要成份外,还对桥链、含氧、含硫基团的成份也作了研究。

影响干酪根原生结构的因素,主要是各种沉积环境及生化条件,类似的生化环境下,则因老化、变蚀作用而呈现出次生的结构特征。

一、实验

干酪根封于氮气玻璃管中,经低温降解($<330^{\circ}\text{C}$)和高温热解($350-500^{\circ}\text{C}$)后,测定各种生成组份(干酪根、沥青、气)的数量。另外,对模拟热解实验前后的干酪根作红外、顺磁、扫描电镜、碳同位素等分析,生成沥青经色层柱分离后进行饱和烃气相色谱分析、芳烃红外分析、气体组成分析和碳同位素测定。本文主要侧重于干酪根不溶组份的研究。

二、干酪根的茂名基红外定量计算

我们提出的计算方法,实际上以干酪根中黄铁矿的含量(干酪根灰份中铁含量折算)作内标,即假定干酪根中黄铁矿的单位吸收值都可校正为恒定值,并以茂名干酪根的黄铁矿单位吸收值作为定值,则求出各种干酪根的黄铁矿吸收值的校正系数。如果样品由于结构、灰份组成的变化而有不同单位碳样的透过率,那么黄铁矿的吸收校正系数也可用于恢复相对的单位碳样的总脂度($\Sigma 2920 + 2850 + 1460 + 1380$)。

具体办法如下:测出干酪根元素组成、灰份和灰份中铁含量(表1)。干酪根红外

分析(上海染料所完成),按一致的测试条件(称样1mg)进行,取得的谱图按特征峰基线法算出峰高吸收值a(董庆年1979)。根据黄铁矿的吸收值计算五个样品的比吸收:

$$\text{比吸收} = \frac{a_{420}}{\text{称样} \times \text{Fe}\% \times \text{灰份}\%}$$

以茂名的比吸收为参比,计算各种干酪根的吸收值(校正)系数x(表—2):

表1 干酪根的原始地化数据表

样品	盆地	层组	深度(m)	有机碳(%)	干酪根			类型
					H/C	O/C	灰份(%)	
金49	苏北	Ef ⁴	527	1.97	1.55	0.21	28.5	I
金47	"	Ef ²	801	1.10	1.29	0.17	37.5	II
金46	"	Ef ²	745	0.94	0.98	0.17	27.1	III
兴298	下辽河	Es ¹	1889	2.11	1.35	0.10	8.5	IV
下气一1	泌阳	Eh ²	807	3.38	1.60	0.06	24.2	I
双浅一1	"	"	859	3.08	1.39	0.10	30.0	I
前32	松辽南	K ₁ q ¹	724	5.30	1.47	0.06	22.8	I
农10	"	"	385	2.61	1.39	0.08	22.6	I
塔11—2	松辽	K ₁ n ¹	1208	3.19	1.41	0.04	11.2	I
妖魔山	乌鲁木齐市露头	p	0	11.1	1.27	0.06	6.15	II
茂名油页岩	茂名	E	0	10.2	1.45	0.10	6.5	VII

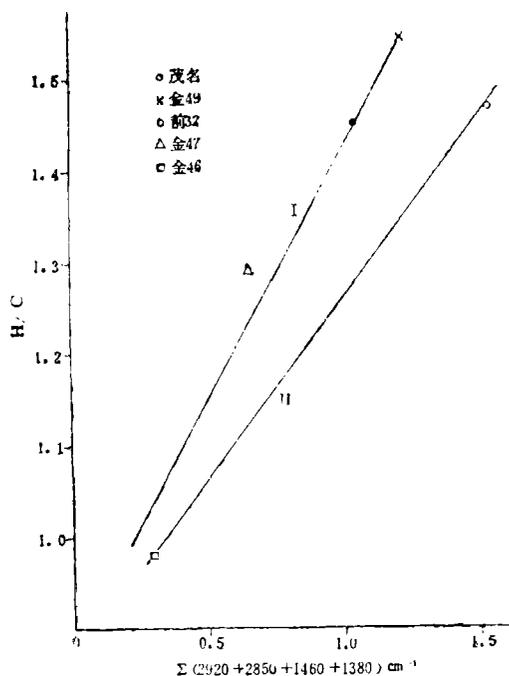


图1 干酪根的H/C原子比与总脂度线性关系

$$x = \frac{\text{比吸收(茂名)}}{\text{比吸收(样品)}} \div \text{C}\%(\text{样品})$$

根据x计算干酪根各特征峰的(茂名基)的吸收值A:

$$A = ax$$

$$\text{如 } A_{2920} = a_{2920}x$$

设想干酪根的总脂度ΣA = Σ

(2920 + 2850 + 1460 + 1380)在O/C原子比限制一定范围条件下,与H/C原子比或生油潜量成线性关系,则可制出图1。直线I中金49、茂名、金47、金46有较好的线性关系;前32则偏离直线I,表现有较高的总脂度。这种偏离实际上是正常的,即前32样品贫氧和较低的H/C比,但有较高的最大降解沥青,因此它必然有较高的总脂度。如果在低潜量干酪根中含氧量对

总脂度的影响可以忽略，那么联结前32和金46两点则可得直线Ⅱ，作为贫氧型干酪根的线性关系。

表2 干酪根的吸收值(校正)系数 X

样 品	灰 份	Fe% (灰份)	比吸收 (420)	X
金49	28.5	58.5	1.29	1.83
金47	37.5	59.5	1.65	3.06
金46	27.1	54.6	1.45	1.63
茂名	6.5	58.5	0.98	1.38
前32	22.8	64.3	0.55	3.35

根据直线 I、Ⅱ 将其他干酪根的红外数据 (富里叶红外, 按峰高特征峰基线法计算), 按 H/C、O/C 原子比插入法读取 ΣA , O/C 比 > 0.10 , 对应 I, O/C 比 ≥ 0.10 对应 Ⅱ。

必须承认, 由于只有5个样品的基础, 本文所取得数据, 只有相对比较的意义。表3 列出了不同干酪根的一些特征峰的 (茂名基) 数据, 单位是每克有机碳的无量纲吸收值。这些特征峰的意义, 一般地说 2920 、 1460cm^{-1} 反映了脂链的信息, 2850 、 1380cm^{-1} 反映甲基异构侧链, 1700cm^{-1} 反映羰基的信息, 1600cm^{-1} 比较复杂, 它反映不饱和链和芳构体系。表4是这些干酪根的特征峰比值, 这些指标的意义还可以在干酪根模拟降解的变化中进一步探讨。

从表3、表4我们可以看出下面一些差别。

表3 干酪根红外主要特征吸收值 (茂名基)

样 品	2920cm^{-1}	2850cm^{-1}	1460cm^{-1}	1380cm^{-1}	1700cm^{-1}	1600cm^{-1}
金49	0.64	0.35	0.13	0.10	0.26	0.26
金47	0.25	0.21	0.10	0.09	0.21	0.21
金46	0.16	0.08	0.03	0.02	0.21	0.20
茂名	0.53	0.35	0.12	0.03	0.14	0.14
前32	0.76	0.47	0.22	0.06	0.17	0.16
农10	0.50	0.37	0.17	0.19	0.29	0.17
下气-1	0.80	0.51	0.21	0.18	0.25	0.42
塔11-2	0.67	0.45	0.21	0.06	0.19	0.16
新妖	0.38	0.23	0.11	0.08	0.06	0.12
兴298	0.34	0.23	0.12	0.15	0.20	0.18
双浅-1	0.48	0.30	0.12	0.05	0.15	0.13

表 4 干酪根红外主要的结构比值

样 品	$2920\text{cm}^{-1}/2850\text{cm}^{-1}$	$2920\text{cm}^{-1}/1380\text{cm}^{-1}$	$2920\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$
下气-1	1.57	4.44	1.91
金49	1.84	6.40	2.46
前32	1.61	13.69	4.86
茂名	1.52	17.67	3.79
塔11-2	1.49	11.17	4.19
农10	1.35	2.63	2.94
双浅-1	1.60	9.6	3.69
兴298	1.48	2.27	1.89
金47	1.16	2.78	1.18
新妖	1.65	4.75	3.17
金46	1.89	8.0	0.78

(1) 2920cm^{-1} 比较能够代表干酪根的生油潜量, 包括茂名干酪根, I类的数值都在0.50以上。 $2920\text{cm}^{-1}/1380\text{cm}^{-1}$ 比值较高的干酪根有茂名、松辽前32、塔11-2以和泌阳的双浅-1。松辽农10、下辽河兴298、苏北金47明显有较高的1380、 1700cm^{-1} 反映干酪根含有较多的侧链酰氧结构。

(2) 金49干酪根富氧, 但其 1700cm^{-1} 讯息并不强, 而前32、农10、下气-1、塔11-2都贫氧, 但 1700cm^{-1} 讯息也都不弱。鉴于干酪根中的醚氧和联氧的红外吸收不灵敏, 因此我们以下述方法来估算干酪根中羰基氧和非羰基氧(醚氧和联氧)的比例。

设定干酪根最贫氧的塔11-2(O/C为0.04)的 1700cm^{-1} 羰基峰代表了全部的氧, 那么单位氧的羰基吸收转化 α 值则可求出(α 为4.75)。这样不同干酪根中羰基氧占总氧的百分数可以按下式求出。

$$\text{羰基}\% = \frac{A_{1700}}{O/C \cdot \alpha}$$

很明显, 金49、金47、金46干酪根O/C虽然高, 但非羰基氧却占主要(76%)、结合干酪根降解动力学上的研究(林宗南等1985), 认为这些“氧”主要是过氧键, 具有突出的内催化作用(表5图2)。

如果把干酪根想象成为由聚脂的层面结构和含氧、硫等杂原子的线状脂链交联而成的立体结构, 那么结合干酪根的氧碳比和干酪根降解前后各种指标变化, 可推测出不同干酪根中氧基团的性质。例如结合低温降解的正构烷分布, 塔11-2中的酰氧结构层的脂碳单元主要是 C_{23} 、 C_{24} , 下气-1的酰氧结构脂碳是 C_{28} , 金29的桥键线状脂链和层面脂碳主要是 C_{22} 或 C_{24} 。

表5 不同干酪根中氧存在的形式

样品	O/C	羰基(%)	结构特征•
塔11-2	0.04	100	聚C ₂₄ 酮氧层面
前32	0.06	60	聚C ₂₄ 醚氧/酮氧层面
农10	0.08	76	聚C ₂₄ 酰氧层面、桥键
下气-1	0.06	88	聚C ₂₈ 酰氧层面、桥键
双浅-1	0.10	32	聚C ₂₂ 醚氧层面、桥键
金49	0.21	26	聚 _{2,2} 、C ₂₄ 过桥紊乱体
金47	0.17	26	同上
金46	0.17	26	同上
兴298	0.10	42	聚C ₂₄ 、C ₃₀ 醚氧酰氧层面、桥键
新妖	0.06	21	聚C ₂₂ 醚氧酰氧层面
茂名	0.10	30	聚C ₂₇ 、C ₂₈ 、C ₂₉ 醚氧层面

• 其中碳数参考低温 (<330℃) 降解正构烷

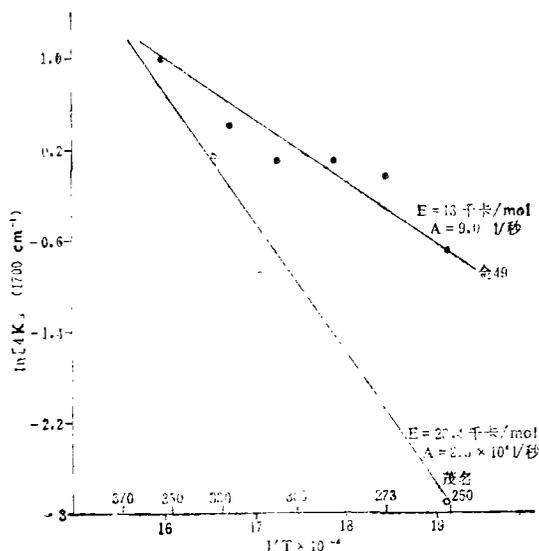


图2 金49和茂名油页岩干酪根脱羧作用阿仑尼乌斯关系图

三、干酪根中有机硫的结构特征

干酪根中的有机硫和有机胶合黄铁矿的数量是显示沉积环境的重要指标。利用干酪根红外(茂名基)定量,同样可以算出有关特征峰的吸收值和氧类似(表6),硫醚、(线性)联硫的红外吸收很弱,而砷基硫的吸收则很强。根据文献线性二硫一般在450—550cm⁻¹波数范围,干酪根则主要在470cm⁻¹波数(可见于金49、下气-1,塔

11—2, 双浅—1, 妖魔山等干酪根), 由于弱吸收, 茂名、前32、农10则不显示吸收峰。590—650 cm^{-1} 是次甲基硫吸收峰, 干酪根主要是590 cm^{-1} 弱吸收。1000—1300 cm^{-1} 波数内常有硫基和其他硫强吸收峰(中西香尔、索罗曼1977)。金49、下气—1和妖魔山干酪根中有996、1045、1142和1220 cm^{-1} 系统强吸收峰, 其中1142最突出; 塔11—2在1022、1045、1095、1180和1226 cm^{-1} 有峰显示, 但以1022、1180较突出。与一些文献对比后, 我们认为1045和1220 cm^{-1} 是碳链上的硫基, 而1142 cm^{-1} 是(烯碳)与硫基($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{S}$)。从表6可见, 下气—1和妖魔山干酪根中富硫基和共轭硫基, 金49干酪根中则富硫醚和联硫。我们将结合干酪根模拟热降解后的变化进一步讨论含硫基团结构变化的意义。

表6 不同干酪根有机硫的特征吸收(茂名基)

样 品	450—550 470 cm^{-1}	590—650 590 cm^{-1}	1200—1270 1227 cm^{-1}	1050—1200 1142 cm^{-1}
金49	0.04	0.17	0.55	0.61
下气—1	0.02	0.37	0.86	1.18
双浅—1	0.002	/	0.08	0.08
妖魔山	0.002	0.07	0.17	0.19
塔11—2	0.009	0.07	0.04	/
前298	/	0.04	0.12	0.15

四、干酪根热解后的结构变化

干酪根热降解(250—550 $^{\circ}\text{C}$ 、4小时)后结构上的变化, 不仅可提供干酪根降解的动力学性质, 也可能为自然界演变提供借鉴。

1. 干酪根红外的变化

在对金49和茂名干酪根的低温热降解后的干酪根红外研究中, 我们也曾以黄铁矿参比茂名基法(干酪根降解后的失重百分数恢复残渣中单位铁吸收)算出不同降解程度时各种基团的吸收值(均折算成原始样单位碳)。结果见表7。

金49干酪根低温降解后, 2920 cm^{-1} 虽然降低, 但1380 cm^{-1} 则明显增加(250 $^{\circ}\text{C}$)表明甲基和侧链异构化明显增加的解析过程; 而茂名则明显稳定。从1700 cm^{-1} 看, 金49和茂名都有明显的脱羰基过程。从1800 cm^{-1} 丰度变化的阿仑尼乌斯关系图(图2)表明苏北干酪根比茂名干酪根的表现活化能低得多。我们对金49干酪根动力学研究后认为, 金49干酪根具有原生结构的内催化作用, 推测为过氧链的自由基引发作用(林宗南等1985)。在温度250 $^{\circ}\text{C}$ 下对比时, 脂肪酸脱羰的反应在有粘土矿催化下反应速度常数(7.3×10^{-8} 秒 $^{-1}$, Almon 1975)与茂名脱羰基相当(3.8×10^{-8} 秒 $^{-1}$), 但金49却高出一个数量级(3.3×10^{-5} 秒 $^{-1}$)(林宗南等1984)。因此从金49干酪根的脱羰基过程也反映了这类干酪根早降解的性质。在1600 cm^{-1} 的变化上茂名也相对稳定, 而金49的变化起伏, 这由于1600 cm^{-1} 除了芳构体系外, 还有烯烃的讯息。也可以从996 cm^{-1}

(烯)和 1142cm^{-1} (共轭羧基)的变化证实。

表 7 金49和茂名降解干酪根红外吸收值(茂名基单位原始碳)

样 品	温度	2920cm^{-1}	1380cm^{-1}	1700cm^{-1}	1600cm^{-1}	996cm^{-1}	1142cm^{-1}	1230cm^{-1}
金49	原样	0.64	0.10	0.26	0.26	0.44	0.61	0.55
	250°C	0.47	0.23	0.16	0.21	1.50	1.64	1.05
	276°C		0.06	0.11	0.11			
	288°C	0.18	0.08	0.08	0.10	0.67	0.95	0.50
	310°C	0.22	0.06	0.08	0.10			
	328°C	0.33	0.12	0.07	0.19			
	350°C	0.03	0.03	0.02	0.04	0.42	0.80	
茂 名	原样	0.53	0.03	0.14	0.14			
	250°C	0.47	0.02	0.13	0.15			
	290°C	0.46	0.02	0.10	0.12			
	310°C	0.47	0.03	0.09	0.14			
	332°C	0.32	0.03	0.04	0.10			

茂名和金49干酪根降解后的红外变化已发表(李执等1983)。图3是不同干酪根 $2920\text{cm}^{-1}/1380\text{cm}^{-1}$ 随温度的变化。茂名干酪根的 $2900\text{cm}^{-1}/1380\text{cm}^{-1}$ 最高,经低温降解(250°C、290°C)升得更高,表明降解过程中干酪根部分不是解析甚至是聚合。前32干酪根虽然原始样的比值较高,但经降解后则明显降低。表明前32这类干酪根(塔11—2)在结构上明显有别于茂名,前32降解后的比值比金49稳定,也较高。这种差别反映了金49干酪根的富桥链、侧链的原生结构,前32干酪根则反映缩合的层状聚脂。

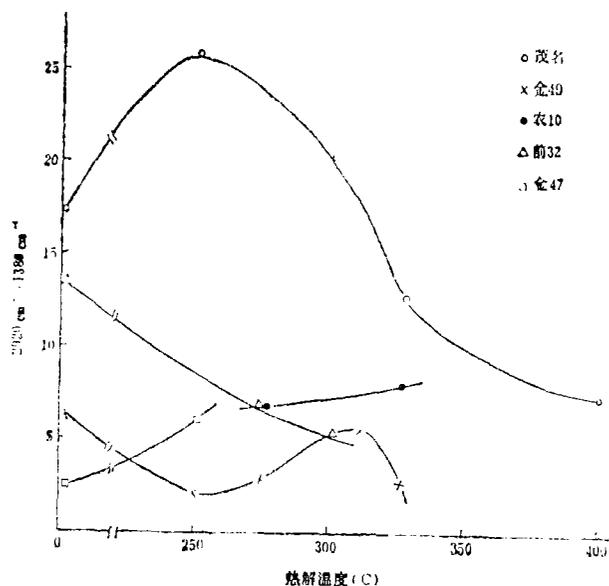


图3 不同干酪根红外 $2920\text{cm}^{-1}/1380\text{cm}^{-1}$ 随降解温度的变化

2. 顺磁的变化

干酪根自由基的浓度实际上反映共轭体系中 α 碳侧链的浓度以及共轭体系中吸电子基团对 α 碳的影响,正如邻位或对位的硝基烷基苯一样,在 α 碳上自由基化的趋势必然比烷基苯大大增强。表 8 是不同干酪根单位克碳的自由基浓度以及热变规律。如果将不同干酪根的自由基浓度与其干酪根红外 1600cm^{-1} 相比,比值就可以表征单位芳构的自由基数(表 9)。从金 49、金 47、金 46 对比,随着沉积环境厌氧性的降低,干酪根单位芳构自由基数明显增加。前 32 干酪根比值很低表明干酪根中基本上只由聚脂组份所构成,从表上也看出,随模拟温度升高,干酪根的自由基浓度在增加。由金 49 和茂名单位芳构自由基浓度的变化率很明显比自由基浓度本身大得多,表明芳构化后 α 碳自由基化的加强。模拟温度更高时,自由基浓度又开始下降,表明结构芳香“石墨”化后 α 碳浓度的下降。前 32 干酪根比其他干酪根表现出最稳定的自由基浓度值(表 8),显然与“贫”氧、贫“芳构”的结构有关。

表 8 干酪根热降解的顺磁自由基浓度 ($n/g \cdot c \times 10^{18}$)

温度 (°C) 样 品	0	250	275	310	330	350	370	400	500
茂 名	1.69	5.99		10.19	7.44			52.4	16.4
金 49	3.36	9.67	12.9	14.7	22.0	46.9		6.45	6.9
金 47	7.65	22.8	20.3	32.0	37.1	44.8	51.2	44.9	
金 46	16.8	35.1	36.1	22.3	41.7	54.0	49.6	61.9	
前 32	0.91	0.98		1.31	1.24	0.92	0.17	23.0	

表 9 干酪根单位芳构自由基浓度 ($n \times 10^{18}/1600\text{cm}^{-1}$)

温度 (°C)	0	250	275	290	310	330	350
金 49	12.9	40.3	86	127	93	96	390.8
茂 名	12.1	42.8		50	72.9	74.4	
金 47	36.4						
金 46	80.0						
前 32	5.7						
新 妖	70.0						

3. 碳同位素的变化

干酪根热降解后碳同位素值 ($\delta^{13}\text{C}$) 随温度的变化部分结果已发表(林宗南等 1984)。不同环境因素造成不同同位素值特征。如茂名油页岩干酪根(淡水毒性还原环境形成)有很重的碳同位素值,降解的干酪根与原干酪根间无分异现象。(指降解干酪根的同位素值减去原干酪根同位素值,下同),甚至出现“反分异”变“轻”。又如苏北的金 49、47、46,类型从 I \rightarrow III 型,同位素值由轻变重,可变异性从 1.8‰ \rightarrow 0.5‰

(表10)。同位素值的变异性又可反映干酪根后生的结构变化，如下气-1按I类环境类型本应当有很大的变异性，但却不然，只有0.8‰变异。下气-1将作为典型的“蚀变”结构作进一步讨论。

表10 不同干酪根的碳同位素值和变异

样品	$\delta^{13}C_{\text{‰}}$ (PDB)	$M_{\Delta} \delta^{13}C_{\text{‰}}$
茂名	-20.4	-1.5
金49	-27.5	1.8
金47	-26.2	0.8
金46	-25.9	0.5
前32	-29.7	1.7
农10	-28.2	1.5
塔11-2	-29.6	2.3
下气-1	-28.9	0.8
双浅-1	-28.8	0.5
新妖	-28.0	1.1
兴298	-26.4	0.1

五、结 论

1. 干酪根的原生结构相当程度上取决于沉积环境的生化环境。半咸水-咸水有利于喜氧或厌氧的生化作用。作者认为还原性沉积环境，从淡水到膏盐水体的生化环境系列中最有利于生化改造的是半咸水、咸水的水体，两端的淡水与超盐水，则显示不同程度的毒性(林宗南等1986)。

2. 干酪根的原生结构经历不同的时间空间地质历程将会发生老化和蚀变。在I类沉积中，现代干酪根(泻湖, Rohrbach 1984)和保留有原生结构的干酪根(金49)、老化干酪根和蚀变干酪根在400℃以

$M_{\Delta} \delta^{13}C_{\text{‰}} = \delta^{13}C_{\text{‰}}$ (最大降解干酪根) - $\delta^{13}C_{\text{‰}}$ (干酪根) 下热降解产物相对于氢指数(Rock-Eval分析)的归一分配, 生成的甲烷同位素值以及低温降解的正构烷特征均列于表11。从现代

表11 I类干酪根中现代沉积与古代沉积干酪根结构的对比

样品类型	H/C	O/C	I_{H}^{a}	P ^b (C ₁₅)	P ^b (CH ₄)	P ^b (C ₂)	P ^b (C ₆)	$\delta^{13}C$ (干酪根)	$\delta^{13}C^{\text{c}}$ (CH ₄)	正 构 烷 ^d		
										主C	OEP	CP _I
现代 (原生)	1.53	0.45	827	5.6	4.1	5.0	85.3	-14.9	-28.0	22	<1	约1
金49古代 (原生)	1.53	0.21	738	60.4	3.7	10.6	25.4	-27.5	-40.0	22	0.6	1.0
塔11-2古代 (老化)	1.41	0.04	1097	51.2	2.1	4.8	41.9	-29.6	-44.3	23	1.1	1.2
下气-1古代 (蚀变)	1.60	0.06	1173	41.1	2.9	5.0	51.0	-28.5	-40.0	27	1.0	1.87
双浅-1 (微蚀变)	1.39	0.10	686	46.3	5.0	14.7	34.7	-28.8	-41.7	21	1.0	1.23

* 海相现代泻湖干酪根 据Rohrbach 1984和Philp 1978 资料编入

a. Rock-Eval氢指数

b. 在400℃模拟生成的沥青、甲烷和C₂~C₁₅气烃分别对I_H的重量百分数，归一差为轻烃占I_H的百分数。(除*外，其余据林宗南等1984)

c. 350~400℃降解甲烷的同位素稳定值。(来源同b)

d. 低温(<330℃)降解正构烷 $OEP = 4(C_{21} + C_{23}) / (C_{20} + 6C_{22} + C_{24})$

$CP_I = (C_{23} + C_{25} + C_{27}) / (\frac{1}{3}C_{24} + C_{26} + C_{28} + \frac{1}{2}C_{30})$ (来源同b)

富氧到古代较富氧的干酪根从不稳定的“聚合”状态向较稳定桥链聚合过渡。前者主要生成“轻烃”(Rohrback 1984),后者主要成“油”,原生结构干酪根桥链有丰富的非羰基非硫基的杂原子结构,如过氧链和线状二硫结构。这些桥链本身和它们对脂碳跨联和分割具有“生化”作用的标志,在动力学上有催化性,降解正构烷以 C_{20} 尤其以 C_{22} 为优势。从原生结构转化为老化结构后,干酪根的“聚脂”形成层状有序排列,干酪根红外等当量透过率明显降低(如表2前32比吸收较金49低一半多),干酪根中碳链脂度($2920\text{cm}^{-1}/1380\text{cm}^{-1}$ 、 $2920\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$)明显增强,单位芳构自由基数则降低。老化后干酪根的桥链数量减少,内“催化”的因素消失,“聚脂”主要靠氧醚和硫醚结构(如前32),演化程度稍高,则向酮氧和硫基转化(塔11—2)。干酪根老化后脂碳的“生化”特征依然保持,低温降解的正构烷以 C_{23} 为主峰,一般无奇偶优势。这种生化特征,我们曾称之为“偶数因子”,故“原生结构”应该容纳有生成 C_{22} 优势及老化后生成 C_{23} 、 C_{22} 平缓分布正构的设想模型。

3. 我们提出下气—1干酪根是“变蚀”结构的典型。南襄盆地的核桃园组二段干酪根的研究已有很多(黄第藩等1984、王庚军等1984),与黄第藩资料对比,下气—1干酪根类似南1号。该样品经鉴定为蓝星藻更多见于半咸浅水泻湖(Hutton 1984),干酪根中含有大量的胶合黄铁矿(黄第藩1984)、(下气—1地白铁矿)¹⁾,表明沉积时属于I类的生化成因。但是下气—1不论结构与性质都和原生结构、老化结构有很大差别。下气—1干酪根高H/C、低O/C,富酰基(1700cm^{-1} 、 1400cm^{-1}),低温降解的正构烷显示高碳奇数优势(表11),富共轭硫基(996cm^{-1} 、 1142cm^{-1} 、 1227cm^{-1}),使干酪根中的非烃成分形成酸性的环境,有利于白铁矿处于“介安”的保存状态。白铁矿一般只出现于现代快速沉积,实验室中模拟生成只有在酸性条件下才能出现(Calvert 1976)。对比金49干酪根低温降解后干酪根工外的变化,表明下气—1是经过一定热作用后“变蚀”的产物。

这种变蚀可以设想为这样的地质经历,快速沉积的I类沉积层在迅速埋深热作用下,早降解作用使相当数量的有原生结构特征的芳烃-胶质成份生成,然后,地层又迅速抬升,体系的能量释放后,地表水大量涌入,将降解的芳烃-胶质成份冲洗运移,遗留下来的沥青质和干酪根则富集了高碳数的偶数羧酸(脱羧后形成奇数优势),遗下的沥青质终又缩合于干酪根中。

这种设想还可以从泌阳东部下二门地区和西部双河子地区核桃园组的地层水和油田分布特点得到证实。据汪义先(1983)泌阳盆地东部少油地层水为低矿化度水,西部地区多油,地层水为高矿化度水。现今的差别实际上是由于变蚀作用改变了的。表¹对比了低变蚀作用的双浅—1干酪根的性质。很明显双浅—1在原生结构与变蚀结构之间呈现过渡。无论微变蚀和变蚀,干酪根中碳同位素的变异趋向消失。这种现象可以理解为在变蚀过程中除了运移分异(林宗南等1985)外,可能还包含了有机相、气相以及降解热生成水和地表水同位素值上交换的热力学平衡过程。换言之,原生碳同位素值在不同组份中分配在漫长和巨大的地质时空中将不会是一成不变的,有些干酪根会出现

1)下气—1中二硫化铁(SEM—EPAX分析)主要是非自型晶的有机胶合型存在于藻核和像杆菌的生物结构中,IR分析表明下气—1波数在 413cm^{-1} ,而不是一般的 424cm^{-1} 。

“封冻”的原生状态，如茂名油页岩和膏盐碳酸盐沉积。有些则会由于老化、变蚀产生很大的变化。

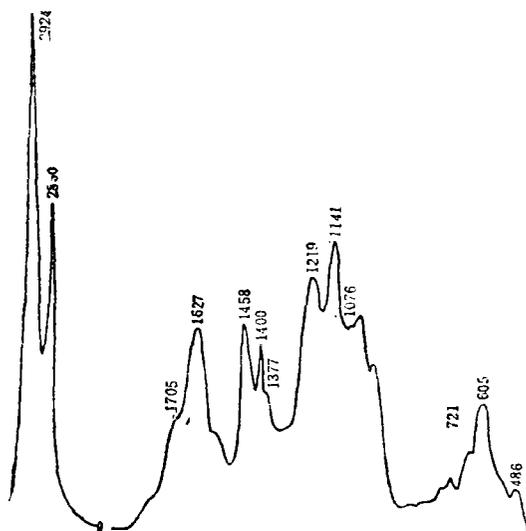


图4 新疆妖魔山油页岩干酪根富里叶红外图

4. 妖魔山油页岩干酪根是新疆准噶尔盆地二叠纪典型的生油岩，其结构截然不同于淡水毒性的茂名油页岩。干酪根低温降解正构烷的主碳是 C_{21} （茂名是 C_{27} 、 C_{28} ），较高的碳同位素值变异和较高的单位芳构自由基浓度均表明它是未曾遭受“变蚀”过程的典型老化Ⅱ类干酪根。图4展示了这个明显富共轭硫基的干酪根富里叶红外图谱。对比英国北海油田生油岩的Kimeriendge油页岩（pouglas 1981），妖魔山油页岩实际上与之类似。

本文利用干酪根红外茂名基定量法评价了一些我国不同盆地不同类型不同变化干酪根的结构。通过模拟干酪根热变化结合油气产物特征，除证实结构上的差别之外，也为天然降解过程提供了参考。干酪根原生结构富过氧联硫等杂原子基团紊乱的松散聚合体向缩合脂链层状结构过渡。干酪根红外 $2920\text{cm}^{-1}/1380\text{cm}^{-1}$ 比值可以是不同环境类型的指标，但高的比值也可是老化过程中重排作用形成。干酪根的 1380cm^{-1} 丰度的增加也可能表征干酪根受到不同程度抬升后引起的结构变化。如老化的农10、变蚀的下气—1。

干酪根在遭受演化后，体系的芳构化、羰基化和硫基化明显增强。共轭硫基一般反映了干酪根低演化过程中早降解作用形成的碳链烯构和联硫硫基的共轭过程，在高演化的古老碳酸盐干酪根中也表现出突出的共轭硫基（石油地质中心实验室内资料）、但这种结构是硫醌结构。

（收稿日期：1986年3月31日）

参 考 文 献

- [1] 李执等, 1982, 干酪根热降解反应动力学参数测定的研究, 石油实验地质, 第4卷, 第3期。
- [2] 汪义先, 1983, 泌阳凹陷油田水地球化学特征及其与油气的关系, 第五卷, 第四期。
- [3] 林宗南等, 1985, 干酪根模拟演化与生油, 国际交流地质学术论文集, 地质出版社。
- [4] 秦匡宗等, 1983, 抚顺、茂名、黄县油页岩有机质的红外分析, 油页岩科学研究论文集。
- [5] 黄第藩等, 1984, 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, 第2卷, 第2期。
- [6] 董庆年, 1979, 红外光谱法, 化学工业出版社。
- [7] 中西香尔、索罗曼, 1977年, 红外光谱分析1000例(中译本), 科学出版社。
- [8] Almon, W. R. and Johns, W. D., 1975, Petroleum forming reaction, the mechanism and rate of clay catalyzed fatty acids decarboxilation, In: Advance in Organic Geochemistry 1975.
- [9] Crasselli, J. G., 1973, Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds.
- [10] Calvert, S. E., 1976, Mineralogy and geochemistry of nearshore sediments In: Chemical Oceanography V.6 ed. by Riley and chaster.
- [11] Douglas, A. G. and Williamg, P. F. V., 1981, Kimeridge oilshale: a study of organic maturation, In: Organic Maturation Study and Fossil Fuel Exploration, ed. by J. Brooks,
- [12] Hutton, A. C., 1984, Geology of oil shale deposit within the Narrow Graben, Queensland Australia, AAPG, V. 68—8.
- [13] Philip, R. P., Calvin, M., Brown, S., and Yan, E., 1978, Organic geochemistry studies on kerogen precursors in recently deposited algal Mats and Oozes, Chemical Geology V.22, P207.
- [14] Rohrback, B. G., Peter, K. E., and Kaplan, I. R., 1984, Geochemistry of artificially heated humic and sapropelic sediments II: oil and gas generation, AAPG, V.68, No.8.

THE STRUCTURE OF KEROGEN AND ITS ALTERATION

Lin Zongnan

Zhu Meiqian

(Central Laboratory of Petroleum Geology,
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Based on thermal simulation and various analytical experiments, the authors have made a deep research on the structure of kerogen, which shows, 1. the oxygen-enriched type of kerogen possesses inner catalytical effect which exceeds that of clay minerals; 2. aging and alteration of the primary structure of kerogen took place during geological history, many heteroatomic chains of kerogen broke down, and the rate of thermal degradation was reduced. This study provides theoretical evidence for studying mechanism of thermal degradation of kerogen.