

干酪根红外光谱 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 地质

温度计的提出与应用

林宗南

(地质矿产部石油地质中心实验室, 无锡 214151)

根据干酪根的热演化及热模拟实验, 干酪根的红外光谱 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比值可作为地质温度计, 比值的变化主要受控于温度。该温度计足以揭示高于 100°C 的地温, 尤其是热液的影响。

关键词 热模拟 红外光谱 地质温度计

作者简介 林宗南 男 51岁 工程师 地球化学

Smyrl 和 Fuller (1982), 在低真空 $0.027 \times 10^5 \text{ Pa}$ (2.7×10^{-2} 大气压空气)玻璃管中, 将煤 397°C 恒温热解, 以富里叶红外漫反射差谱技术, 观察煤结构每分钟产生的变化, 首次注意到在 1550cm^{-1} 处有较大的吸收。根据他们的资料, $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 指标的变化, 原始约为0.28, 在第一分钟就跃至0.35, 2小时到20小时比值稳定于0.41~0.42。

在红外文献上, 1550cm^{-1} 可以与O—C—O非对称的伸展振动相联系, 与 1570cm^{-1} 一样可以称之为“有机碳酸盐”(Painter等, 1981; Colthup等, 1964)。Smyrl等(1982)对这种结论持怀疑, 但无奈于提不出新的结构解释。

笔者研究了石油地质中心实验室大量干酪根红外资料, 发现在H/C小于0.40图谱中, 除了 1550cm^{-1} 之外, 在 1400cm^{-1} , $2330\text{--}2360\text{cm}^{-1}$ (双峰)都有明显的吸收, 只有当 1550cm^{-1} 趋向甚大值时, 这些与“碳酸盐”有关的吸收才消失, 热模拟实验也证实了这一点(见表1金49)。

很显然, 1400cm^{-1} 等吸收可以视为 1500cm^{-1} 的中间相, 结合模拟实验 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 与温度、元素N/C与温度的变化, 在 $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$ 范围, N/C产生明显下降时, $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 也趋向极大值, 可以说明 1550cm^{-1} 的结构与N元素(以类似“固定碳”定

义为固定氮)有关。因此笔者认为 1550cm^{-1} 的结构是高度芳香缩合结构的含固定碳、氮的有机碳酸盐。根据 $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的温度关系, 可以开发为地质温度计。

本文中干酪根红外图谱, 除了少数是用PE5880之外, 多数是富里叶红外完成。基线是在 $1500\text{--}1710\text{cm}^{-1}$ 波数范围人工划出, 各峰均按峰高测量。 1550cm^{-1} 吸收峰一般只出肩峰, 只有高值时才较突出, 本文严格确定 1550cm^{-1} 的吸收位置以利真实。图1是干酪根红外基线和 1550cm^{-1} 的特征。

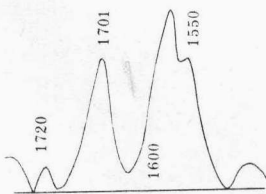


图1 干酪根红外基线与 1550cm^{-1} 的特征
(据吴心一、王荣福, 1985)

一、干酪根热模拟实验

石油地质中心实验室历年来进行了干酪根、沉积物(岩石、淤泥、煤)热模拟生油生气的研究。林宗南等(1982~1987)、李执等(1983)在国内首次研究了苏北阜宁组不同类型干酪根降解生油动力学参数,为国家项目“苏北东台坳陷下第三系油气远景储量预测”提供了计算参数;关效如等(1985)开展了不同矿物(蒙脱石/ CaCO_3)催化影响的热模拟研究,第一次模拟了我国南海深海淤泥生油生气的实验。这些大量的资料为笔者对 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的认识得到了启发。

表1-A、B 是干酪根热模拟前后一些地化和红外的变化,除了金46代表原始本值始终高于实验温度可产生的温阶之外,变化规律是很明显的。当然由于实验条件不同,不同结构类

表1-A 干酪根(未加热前)原始数据

样品	来源	H/C	O/C	灰份%	A(脂度)	C(羧基度)	$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$
金49	苏北阜四段	1.55	0.21	28.5	0.79	0.50	0.25
金46	苏北阜二段	0.94	0.17	27.1	0.54	0.51	0.71
茂名	油页岩	1.45	0.10	6.5	0.86	0.50	0.23
铁南	新疆二叠	0.77	0.12	6.2	0.41	0.44	0.30
石潭	东部第三系	0.76	0.19	—	0.22	0.27	0.23
平西	东部第三系	0.90	0.18	—	0.47	0.33	0.32

(关效如,陆美芝等,1985)

表1-B 干酪根加热后的变化

	25℃	250℃	280℃	310℃	350℃	400℃	450℃	550℃
金49								
$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	0.25	0.17	0.38	0.40	0.54	0.53	0.72	
$1400\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	0.38	1.03	0.51	0.58	0.61	0.69	0.61	0.0
金46								
$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	0.71	0.69		0.70	0.73	0.70		
茂名								
$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	0.23	0.25	0.30	0.36	0.44	0.46		
岭南								
$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	0.30			0.38	0.43	0.49	0.67	
石潭								
$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	0.23	0.45		0.55	0.55	0.64		
平西								
$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	0.32	—		0.43	0.50	0.59		

型干酪根也略有不同。图2是根据4个干酪根的 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的变化(主要是根据金49干酪根的变化制作的)。在250℃时,金49出现低值0.17, $1400\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 出现最大值,表

明有关 1550cm^{-1} 的结构在重新调整或重排;在 $250\sim 480^\circ\text{C}$,比值 $0.25\sim 0.85$ 视为线性关系(根据海4的比值可达 0.85 ,外推至 480°C 为最大的转折点),线性的斜率为: 2.41×10^{-3} ($1/^\circ\text{C}$);在 550°C ,比值又下降,这时“固定氮”又遭破坏。类似的结论,在实验室 500°C 以后干酪根 N/C 大大地增加已有报道(Simoneit, 1986)。

表2-A、B、C是关效如(1985)等对南海4个现代淤泥和生物藻样所作的热模拟实验和干酪根(用岩样加热后制成干酪根)红外 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 以及元素 H/C、N/C 等指标的变化。南海海4淤泥经历与藻类相同,温度加热后,虽然出现 0.85 高值,笔者推论海4是个典型的热液喷口沉积物(后述)。因此这么高的比值并不是热模拟的结果,只是类似

金46那样(表-1)本底高值。海25、海30(实际上包括海31) 1550cm^{-1} 的本值也较高,因此 $330\sim 350^\circ\text{C}$ 加热后比值的波动仅仅是样品不均匀性引起的波动。在 450°C 加热后的结果,比值都明显增加。含灰质的样品模25-3、模15-4比值增加高达 1.3 。两个样品 N/C 明显下降,模15-4(海30)由 7.0 降至 3.9 (数值均扩大 100 ,后同),模25-3(海31)由 4.6 降至 2.7 。由蒙脱石调制的模23-3比值达 0.86 ,N/C 降至最低 0.3 ,表明获得更大的热效应;红外的 A 值虽然有所增加,但这仅仅是在干酪根芳构缩合体上甲基化的共轭效应趋势增加,笔者模拟金49干酪根红外变化, 550°C 的 A 值比 450°C 的高。因此高温下蒙脱石对“固定氮”的分解有很大影响。相反,盐酸处理后的海25,温度在 450°C 下却反映了最低的热效应 N/C 没有太大的变化,比值 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 只有 0.57 。

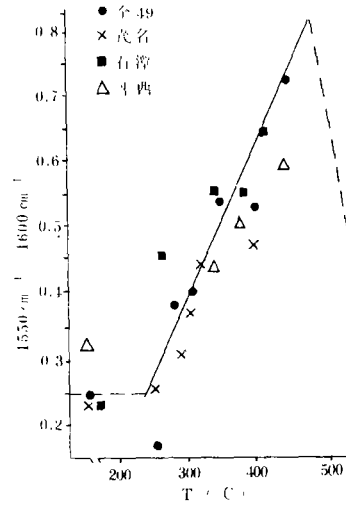


图2 干酪根 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 与模拟温度的关系

表2-A 南海淤泥原始数据表

样号	水深(m)	C(%)	H/C	O/C	(A)脂度	(C)羧基度	$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	(N/C) $\times 100$
海4	4235	—	—	—	—	—	—	—
海25	1355	1.10	1.02	—	0.34	0.53	0.54	6.5
海30	1905	1.29	1.08	—	0.44	0.53	0.41	7.0
海31	2893	—	0.94	—	—	—	—	—

表2-B 藻类和南海海4淤泥热模拟试验

实验号	样品	H/C	A	C	1550cm ⁻¹ /1600cm ⁻¹	样品配制(%)	模拟温度
模-0	藻	2.01	—	—	—	32.6 0 0	未加热
模-5	藻	0.82	0.52	0.55	0.49	1.3 25 75	310℃
模-7	藻	0.84	0.37	0.51	0.40	1.3 50 50	330℃
模-9	藻	0.69	0.35	0.51	0.35	1.3 0 100	310℃
模-8	藻	0.59	0.26	0.43	0.51	1.3 100 0	320℃
模-2	藻	0.59	0.24	0.48	0.52	0.65 100 0	305℃
模-6	藻	0.57	0.19	0.57	0.63	1.3 0 100	320℃
海-4	海泥	—	0.0	0.31	0.85	— — —	300~330℃

注:1. 热模拟温度300~330℃、压力0.981~1.472MPa,历时2个月; 2. 模拟样品为藻类,产自青岛潮间带; 3. 样品配制数据分别为藻类有机碳含量、蒙脱石含量和碳酸钙含量; 4. 本表据关效如资料,1985

表2-C 海泥低压热模拟实验

实验号	样品	温度(℃) ×时间(h)	H/C	A	C	$\frac{1550\text{cm}^{-1}}{1600\text{cm}^{-1}}$	$\frac{N}{C} \times 100$	C(%)	样品配制 S:C	注
模26-1A	海25	330×24	0.60	0.13	0.41	0.42	4.2	1.10	— —	原
模26-1B	海25	330×24	0.69	0.20	0.41	0.43	4.8	1.10	— —	泥
模26-2	海25	350×100	0.51	0.03	0.37	0.55	4.3	1.10	— —	样
模26-3	海25	450×100	0.39	0.18	0.21	0.64	4.1	1.10	— —	+ HCl
模15-3	海30	300×8	0.81	0.15	0.45	0.45	7.6	1.29	— —	灰
模15-1	海30	330×24	0.69	0.22	0.38	0.32	—	1.29	— —	质
模15-2	海30	330×92	0.64	0.16	0.35	0.61	7.0	1.29	— —	淤
模15-4	海30	450×48	0.29	0.0	0.0	1.33	3.9	1.29	— —	泥
模24-1A	海31	330×24	0.48	0.0	0.39	0.65	4.6	0.58	0 100	
模24-1B	海31	330×24	0.45	0.08	0.36	0.61	4.6	0.58	0 100	干
模23-1	海31	330×24	0.49				2.9	0.58	100 0	酪
模23-3	海31	450×100	0.21	0.21	0.09	0.86	0.3	0.58	100 0	根
模25-1	海31	330×24	0.54	0.29	0.36	0.50	3.8	0.58	33 67	配
模25-3	海31	450×100	0.31	0.0	0.17	1.28	2.7	0.58	33 67	制
模24-3	海31	450×100	0.31	0.32	0.15	0.57	3.8	0.58	0 100	

(关效如等,1985)

从矿物的催化作用来看,碳酸盐对 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的变化有较大的增大作用,而纯的蒙脱石对干酪根的“固定氮”有较大的瓦解作用,因此适当的灰质比例对 $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 具有明显的催化。在海25实际上是缺少催化矿物的淤泥。从海4淤泥的X光衍射矿物组成(图上)推论,这些矿物实际上是热液-海水环境中的热变蚀矿物。当然高温下热液酸性环境灰质是不稳定的,灰质多数是次生成因。因此,天然干酪根要在实验模拟条件下那样形成很高的 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比值似乎是不可能的。

表3是不同泥质的泥灰岩经加热后干酪根红外 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的变化。模12系列初始比值明显低,温度升高逐渐升高,在 450°C 时比值达到1.0, N/C比也由2.6降至1.5。模11温度系列初始比值较高,加热后比值实际上也没有变化,类似南海淤泥的情况。

根据模拟实验(表1、2、3),干酪根中“ 1550cm^{-1} 部分”的有机质,代表了沉积物中不同温阶热变因素。在温度较低时,比值在0.25以下,存在着结构重排调整过程。因此从0.25以上到0.85的线性关系是可以作为衡量全体或部分有机质经历的地热温度。

表3 不同岩样低压模拟实验

实验号	样品	温度 ($^\circ\text{C}$)	时间 (小时)	C%	H/C	A	C	$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	$\frac{\text{N}}{\text{C}} \times 100$	备注
模12-0	泥灰岩 P2c	25	0	0.66	0.71	0.64	0.28	0.16	2.5	江苏丁山 泥质32%
模12-3	"	330	24	"	0.58	0.42	0.36	0.18	2.6	"
模12-7	"	330	24	"	0.57	0.26	0.31	0.15	2.7	"
模12-6	"	350	100	"	0.42	0.18	0.33	0.49	2.5	"
模12-1	"	370	100	"	0.43	0.20	0.21	0.47	2.6	"
模12-2	"	450	40	"	0.16	0.0	0.0	1.00	1.5	"
模11-0	"	25	0	0.68	0.73	0.69	0.28	0.49	2.5	江苏丁山 泥质13.6%
模11-4	"	330	8	0.68	0.44	0.24	0.30	0.50	2.4	"
模11-3	"	330	72	0.68	0.42	0.29	0.34	0.50	2.4	"
模11-2	"	345	24	0.68	0.45	0.35	0.32	0.28	2.5	"
模11-5	"	350	150	0.68	0.39	0.25	0.33	0.55	2.5	"

(关效如等,1985)

二、天然干酪根 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 与 H/C 的关系

图3是我国不同地质年代干酪根的 H/C 与红外 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的关系图。当干酪根

的 H/C 大于 1.45 时, $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比值趋向低值; 在 H/C 1.45~0.42 间, 低值的边界稳定于 0.25; H/C 0.42~0.09 间低值的边界成很好的线性关系。这些低值的连线实际上真正代表来源于生物沉积物的天然演化过程, 就如表 1、图 2 所模拟那样, 因此, 高值点反映了热液影响的普遍性。这种“普遍性”有待讨论。

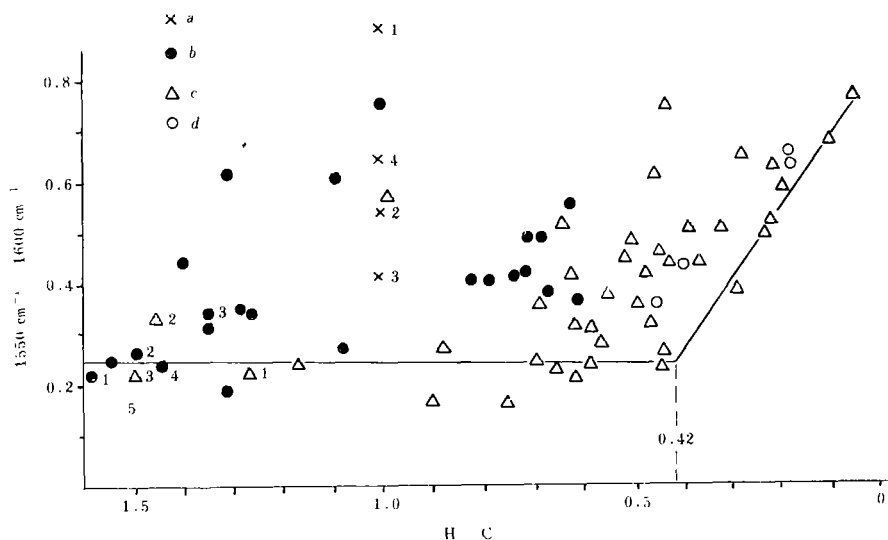


图3 干酪根红外 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 与 H/C 关系

- a. 1—5为南海淤泥, 5为更新世藻席;
- b. 1—2为泌阳干酪根(E_1^2), 3为下辽河(E_1^1)干酪根;
4为茂名油页岩, 其他的苏北下地三系干酪根;
- c. 为新疆妖魔山油页岩, 2—3为松辽(K)干酪根, 其他为下扬子海相干酪根(T-P);
- d. 为下扬子区干酪根(C-Z)

三. 热液沉积环境沉积物特征

70年代初在解释板块学说洋中脊热流量特征时提出了热液循环的假说。冷的海水向下渗入地层深达数千米的 II 层玄武岩, 然后向上在海底海壳面上喷出 (Lister, 1972; 曾贻善, 1985)。Simoneit (1986) 在贵阳的“生物标志物和干酪根”国际学术讨论会上, 发表了有关加利福尼亚 Guaymas 现代热液盆地热液石油产出的研究和放映了深海科学潜艇在热液喷口考察工作的情景。图 4 是 Guaymas 盆地海水-热液循环模式 (Scott, 1983; Simoneit, 1986)。可以看出, 喷口沉积有 300~500m 厚。按这个模式, 原来富镁和硫酸根, 缺少金属离子的海水经过地层热过滤以后成为富金属离子 (Fe、Mn、Cu) 贫镁的水, 在喷口处温度高 350°C 的热液流, 向海洋喷发, 形成含金属氧化物和硫化物喷口沉积物 (Velde, 1985)。

曹慧缙等、关效如等 (1985) 对南海四个淤泥作了有意义的研究。海 4 采自南海深海平原与大陆坡交界处的深水环境, 地化指标表明它是一个典型的热液喷口沉积物 (表 4A、B 和图

5)。表4A 是盐酸可溶无机分析,高的三价铁表明沉积物中含有较高的磁铁矿。表4B 是在沉积物中可见矿物颗粒的EDAX 分析,也进一步说明氧化矿物是沉积时的明显矿物。图5中X光衍射表明,沉积物中含有硫化物蔷薇黄锡矿。这种矿物在常规粘土分析中很难发现混入,同此类似的这种硫化物和磁铁矿的组合可以作为热液喷口沉积的重要依据。

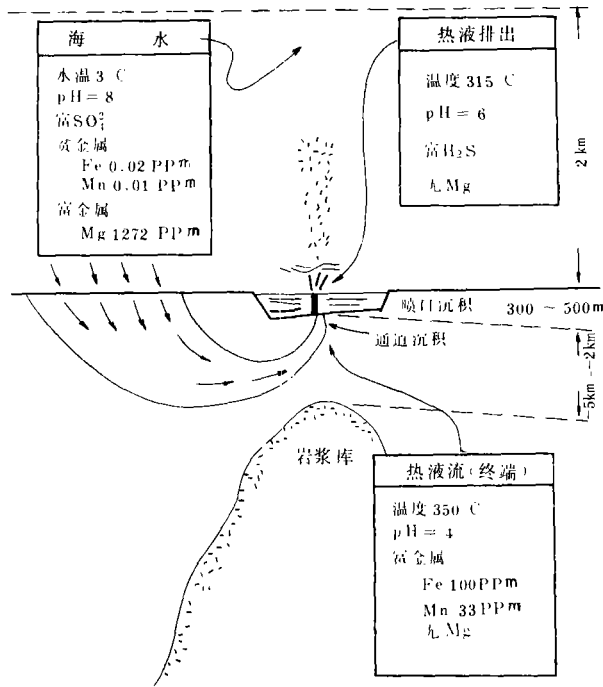


图4 Guaymas 盆地海水热液循环模式
(据 Siemcoenit, 1986; Scott, 1983)

表 4-A 南海海4 淤泥沉积指标

项 目	有机碳	Fe ²⁺	Fe ³⁺	MgO	CaO
含 量(%)	0.81	1.46	2.31	1.09	5.13

(据曹慧缇,1985)

表 4-B 海4 矿物EDAX 分析

样品描述	SiO ₂ (%)	S(%)	2×Cl(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)
棕色长条	6.1	1.69	5.1	87.1	—
褐色	—	—	19.6	80.4	—
褐色	3.8	2.9	18.4	75.0	—
黑色粉末	0.8	0.4	—	96.0	2.8
黑色粉末	11.0	—	—	55.3	33.7
黑色粉末	10.1	3.2	1.2	84.9	0.7

(据关效如等,1985)

粘土矿的特征表明高温变蚀和低温欠压实的特点,两种矛盾的对立统一正是热液喷口的特点。高温变蚀特征:钠长石、钠云母、叶蜡石、滑石、绿泥石-伊利石混层、高岭石-蒙脱石混层、蛭石、柯绿泥石、累托石;低温相特征:蒙脱石、高岭石。Velde(1985)记述了在热液环境下存在叶蜡石、钠云母、累托石的组合关系。由于欠埋深的压实压力作用,不会形成伊利石占75%以上的蒙伊混层矿物(Alleverdite)和 IMII 混层(一层蒙脱石三层伊利石有序混层)。经过上述对比,笔者确定海4沉积物是典型的热液喷口沉积物,因此海4干酪根经低温热解后,1550cm⁻¹/1600cm⁻¹的比值应该是原已经存在的热变蚀特征。由海4可以推论南海其它淤泥都有类似热液影响,即不同程度或不同比例的热变有机输入。

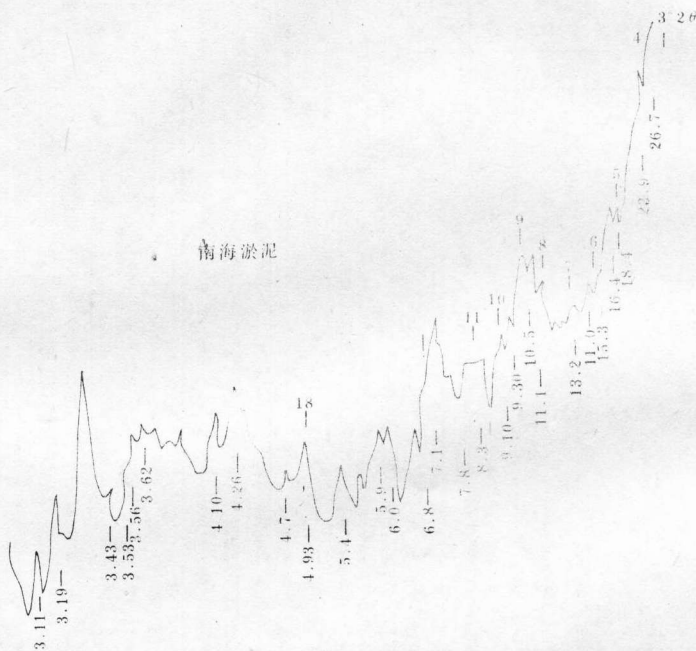


图5 海4淤泥中粘土X光衍射图

A. 蔷薇黄锡矿(Rhodostannite)Cu₂FeSn₃S₈ (d: 3.11、5.9、6.0); B. 钠长石(d: 3.19); C. 钠云母(d: 9.7); D. 绿泥石-伊利石规则混层,伊利石百分数80%(d: 11.1),大于90%(d: 10.5); E. 柯绿泥石(d: 16.4),蛭石(d: 15.3); F. 叶蜡石(d: 9.10),滑石(d: 9.30); G. 高岭石-蒙脱石混层(d: 8.3、7.8、3.43); H. 其它:蒙脱石(d: 18.4),绿泥石(d: 14.0、3.53),累托石(d: 26.7、13.2)。

苏北下第三系干酪根,三垛组(Es¹)戴南组(Sd)阜宁组(Ef³,Ef²),1550cm⁻¹/1600cm⁻¹比值普遍较高。为了说明热液的影响,笔者研究了苏136阜二干酪根红外正常热演化和高温异常的特征。模拟实验表明,黄铁矿在400℃以后,尤其在450℃时,发生分解反应:FeS₂ ⇌ FeS + S。在封闭下不同温度时 FeS₂/FeS 会有不同平衡比例。在干酪根红外的400~500cm⁻¹波数范围的不同峰形,反映不同温度的平衡(金49,图6A)。苏136干酪根红外在400~500cm⁻¹波数范围 FeS₂/FeS 的特征介于金49的450℃和550℃之间,表明了高温特征,这种高温不可能是由于正常的热演化产生。在1000~1200cm⁻¹波数范围(反映氧、硫有机基团),苏136只是介于350℃更高一点温度的特征(图6B),即相当热模拟最大降解生油期(林宗南,1983~1987),

与苏136干酪根现有地化特征(H/C 0.62相应3874.5m深度)是一致的。根据苏136干酪根的地化信息,可以描述阜二段沉积时期的情形。在大量热液喷出的环境下,富营养的生化环境形成,大量的藻类、细菌生长发育死亡沉积。在水体中的粪粒(包裹着矿物和生物杂屑)内部形成还原的微环境,硫还原菌强烈作用下在有机相内和细菌细胞、细胞核内形成胶体黄铁矿(Hallberg, R., 1965; Hallberg, R. O., 1970)、菌胞黄铁矿(林宗南, 1989)。这些含有由有机物包裹的黄铁矿的粪粒在投向热液喷口时,高温作用使变蚀有机质完好保存了 FeS₂/FeS 的高温平衡的比例。正是这种胶合作用,处理干酪根过程中 HCl+HF 才没有除去可溶的硫化铁。

表5 苏136干酪根红外与金49干酪根热模拟红外对比

样品	层位/m	有机碳(%)	H/C	R ⁿ	1550cm ⁻¹ /1600cm ⁻¹	400~500cm ⁻¹	1000~1200cm ⁻¹
金49	Ef ⁴ /527	1.97	1.54	0.38	0.25	FeS ₂	尖(350℃)
苏136	Ef ² /3874.5	1.70	0.62	1.10	0.65	FeS ₂ +FeS	尖(原始)

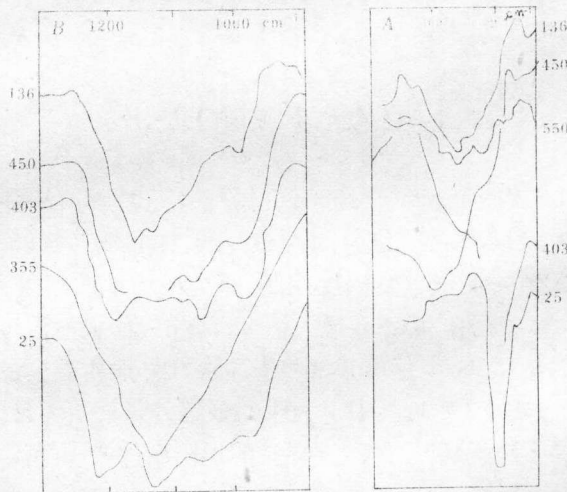


图6 苏北金49干酪根热模拟红外变化与苏136井阜二段红外对比
A. 金49, B. 苏136。

苏北芘的含量很高(徐灏等1981)。表6列出苏北122井和苏128井干酪根1550cm⁻¹/1600cm⁻¹和芘的数值,这种关系虽然只能大体上说明芘的高值主要出现在上部层位的 E_f⁴和 E_f³和 E_f²,似乎与Ⅲ型干酪根有关。芘的现代沉积的地球化学却是出现在两种极端的沉积环境,陆上泥炭沉积和强还原环境的深水峡湾和上升流区(Aizenshtat, 1973; Brown 等, 1972, Wakeham 等, 1979)。笔者认为,芘是一种非常对称高缩合五环芳烃,大量形成在工业的裂解产物中。在泥岩中的芘可归因于森林火灾,而深海还原环境则归因于深海的热液还原环境。在苏北芘的分布的归属可能有“陆”有“海”,必须再结合其它指标更能弄清楚。但从苏136井阜二干酪根的热变蚀有机相的分析,苏北“芘”的来源是“海成因”,现在的分布与热液的转移和分异作用有关。

表6 苏北高邮凹陷干酪根红外 $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 与 δ (岩石 ppb)

样品	层位	深度(m)	H/C	O/C	$1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$	
苏122	E _s ¹	1589.8	0.82	0.26	0.41	5736.2
苏122	E _d ¹	2024.6	0.74	0.13	0.41	3069.5
苏122	E _f ⁴	2259.6	1.26	0.16	0.35	228.8
苏122	E _f ⁴	2359.3	0.81	0.15	0.49	46.1
苏128	E _f ⁴	2038	1.29	0.17	0.36	82.4
苏128	E _f ³	2280.4	0.78	0.15	0.41	1010.2
苏128	E _f ²	2384	1.35	0.10	0.33	571.3
苏128	E _f ²	2500	1.40	0.10	0.44	323.6

(据郭迪孝等,1983)

由于热液作用具有“氧化性”,在流动中将玄武岩的二价铁氧化成“三价铁”,将长石氧化为高岭石相(Veldc,1985)。在温度不是太高下($<200^{\circ}\text{C}$)热液不仅不会使有机相的镜煤反射率增加,反而会出现异常的低值(林宗南,1989),只有温度较高的情况下($1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}>0.5$)热液的影响才可导致镜煤反射率增加(林宗南,1989)。因此建立 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的温度域是很有意义的。

四、地质温度计的提出

根据天然气样品 H/C 与 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 关系(图3),苏159井二叠系(P_{1q})深度达3050m,干酪根的 H/C 为0.44,干酪根红外的 A 值0.26, $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 只有0.27。表明干酪根红外 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 比值只受温度控制,而与经历地质年龄无关。根据图2、图3对比,设定 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 初值为0.25,最大值0.85,相应的天然温度为 350°C (海4),线性的斜率 2.41×10^{-3} ,那么从 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 干酪根红外地质温度的测标公式则为: $T = (I - 0.25) \div 2.41 \times 10^{-3} + 100 (^{\circ}\text{C})$,其中 I 为干酪根红外 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的比值。很显然,这个温度计是衡量温度高于 100°C 的温度异常的地质事件或遭受深埋的古地温。

五、地质应用

以粘土矿的温度特征组合可以对沉积环境、古地温等提供定性定量的研究。

表7将粘土矿的特征组成分为5列,分别与干酪根 $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 相组合(‘+’表示可能出现的正相关;‘-’表示可能出现的负相关)。第1列,表示类似热液喷口-海水界面沉积环境,矿物特征不考虑前述海4存在的硫化物、氧化物,只考虑最普遍的绿泥石-伊利石混层、高岭石-蒙脱石混层、钠云母和累托石等。笔者认为前两种混层是最重要的特征,高岭石-蒙脱石混层可能是绿泥石-伊利石混层的中间过程。在这种粘土特征背景下,干酪根 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的分布较广,从0.25—0.8。可能反映海洋性的三角洲到深海环境。这种“普遍性”归因于海下热液影响的普遍性,也归因于海洋浮游生物类粒沉积过程的普遍性。类粒沉积过程的研究已涉及广泛的海洋科学(Bishop 等,1980;Hornj 等,1978;Turner 等,1977;

表7 粘土矿物与干酪根 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 组合关系

粘土矿物 ($1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$)	1 (热液)	2 (100°C)	3 ($100\sim 180^\circ\text{C}$)	4 (180°C)	5 ($>180^\circ\text{C}$)
0.25	+	+	+	-	-
0.30	+	-	+	-	-
0.40	+	-	+	+	-
0.50	+	-	-	+	+
0.60	+	-	-	-	+
0.70	+	-	-	-	+
0.80	+	-	-	-	+

Gowing, 1983),也反映到古代生油岩的研究(林宗南等, 1985)。除了第1列之外, 第2列至第5列, 则是反映一定埋深压实和上覆压力之下粘土的温度特征与干酪根红外 $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 的关系。第2列是高岭石为主, 少量蒙脱石、伊利石。高岭石层的形成已经确信是在酸性热水的条件下, 长石风化的结果(Kesler, 1970), 否则只能局部生成高岭石。热液的通道上, 由于酸性的热水侵蚀将会广泛的高岭石化。这时, 热液的温度一般是低于 100°C , 因为干酪根的 $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 也一般小于0.25(林宗南, 1989)。第3列是伊利石占60%以上的蒙脱石-伊利石混层(Auevardite), 累托石是钠云母与拜独石规则混层(见于第1列), 与一般所说蒙脱石-伊利石规则混层有些不同。有序的蒙伊混层温度起始界 $80\sim 100^\circ\text{C}$ (Velde, 1985), 本文以伊利石占60%以上为界, 因此温度取 100°C 。伊利石占75%以上的混层, 往往发现于温度 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 之间(Velde, 1985, 1986), 因此第3列的 $1500\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ 范围也在0.25~0.40之间。第4列是伊利石占75%以上蒙伊混层(Auevardite)和 IMII 混层共存的平衡点, 平衡温度为 180°C (Velde, 1985, 1986)。第5列则只有 IMII 混层, 高岭石消失, 干酪根的 $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1} > 0.5$, 温度 $> 200^\circ\text{C}$ 。图7-A、B、C是笔者研究我国东部第三系的资料绘

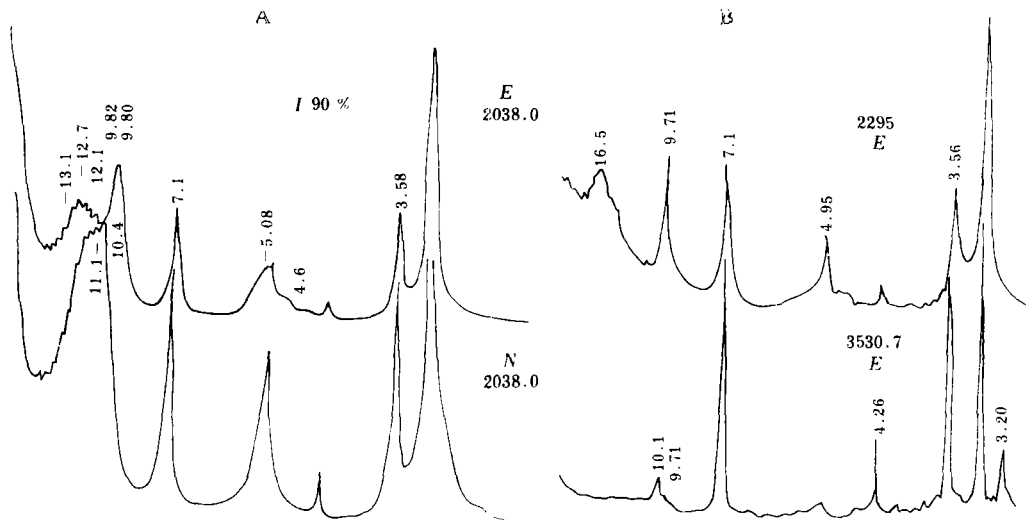


图7-A、B 我国东部第三系某井泥岩粘土 XRD 图
(E为乙醇饱和定向, N为原始定向)

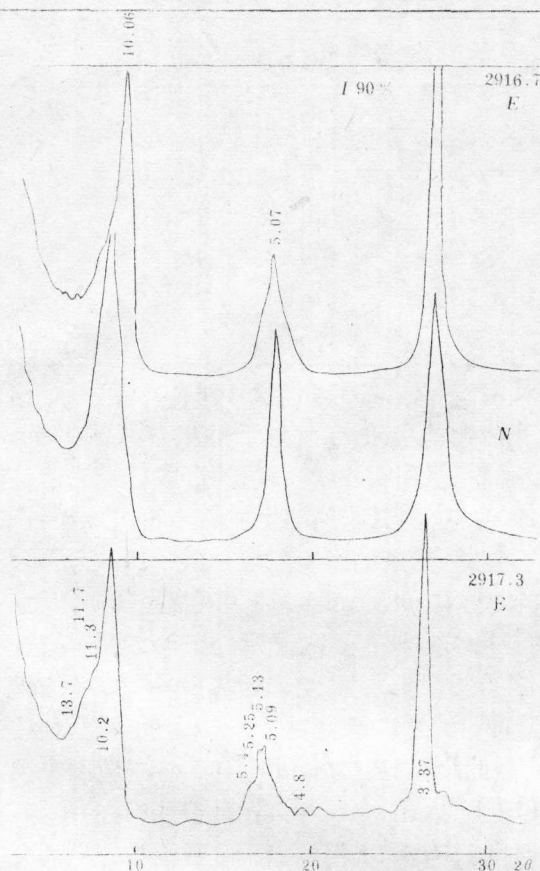


图7-C 我国东部第三系某井泥岩粘土 XRD 图
(E 为乙二醇饱和定向)

制而成。其中图7A 是典型的85~90% Auevardite 蒙伊混层,干酪根(相近深度) 1550cm⁻¹/1600cm⁻¹为0.3;图7C 是典型的90%以及90%以上的 IMII 混层,干酪根红外的1550cm⁻¹/1600cm⁻¹为0.5~0.6(相近深度样品);图7B 则是反映酸性热水风化的高岭石相,矿物组合具有钠长石-钠云母-高岭石特点,相应深度干酪根红外1550cm⁻¹/1600cm⁻¹分别为0.20(上)、0.18(下),表明温度低于100℃的结构调整阶段。

表7的组合综合了笔者许多未发表的资料,同时图7的资料足以证明这种组合的合理性。粘土矿的古地温恢复只能依靠两点,即蒙脱石消失温度(向蒙伊混层转化)和 IMII 形成温度(Velde, 1986)。而1550cm⁻¹/1600cm⁻¹温度计提供了100℃以上连续温度。

结 论

1. 干酪根红外1550cm⁻¹/1600cm⁻¹可以反映有机相高于100℃的热变温度,与粘土组合可以说明异常地温形成的地质条件;
2. 热液的影响对我国东部各地地质历史时期可能是普遍的。这种普遍性可能与盆地的构造运动、坳陷成因有关;
3. 研究热液沉积物以及热液流对沉积有机相-无机相的侵蚀和排出,对矿物的形成、石油的运移和聚集是很有意义的。

本文撰写中,得到郭迪孝、曹慧缙、王荣福、吴心一、胡惕麟、关效如、李执等同志的帮助和提供资料,在此一并致谢!

(收稿日期:1990年11月20日)

参 考 文 献

[1] Smayrl, Fuller, *Coal and Coal Products* (1982);
 [2] Painter, et al. *Appl. Geochem.* 1981; 55:105
 [3] Colthup, et al. *Introduction to IR and Raman Spectroscopy* 1964
 [4] 林宗南等. 国家科学公报,1983
 [5] 林宗南等. 国际交流地质学术论文集(3), 地质出版社,1985

- [6] 林宗南、朱美茜. 石油实验地质, 1987; 9(3)
[7] 李执等. 石油实验地质, 1983; 5(4)
[8] Ganz, Kalkreuth. *Fuel* 1987; 66:708~711
[9] Simoneit. 中国科学院地球化学研究所年报, 1986
[10] 曾贻善. 实验地球化学, 北大出版社, 1985
[11] Velde. *Clay Minerals* 1985
[12] Hallberg R. *Acta Universitatis Stockholmiensis, Contrib in Geol* 1965; XIII (4)
[13] Hallberg R O. *Antonie Van Leeu* 1970; 36:241~254
[14] Aizenshtat. *Geo Cosmo Acta* 1973; 37; 559
[15] Brown, et al. *Geo Cosmo Acta* 1972; 36; 1185
[16] Wakcham, et al. *Geo Cosmo Acta* 1973; 43; 1141
[17] Bishop. *Deep Sea Res* 1980; 27(8A)
[18] Honjo. *Marine Res* 1978; 36; 45
[19] Turner. *Marine Biology* 1977; 40; 249
[20] Gowing. *Marine Biology* 1983; 73; 7
[21] Kesler. *Clays and Clay Minerals* 1970; 18; 121
[22] Reynolds. *Crystal structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification* 1980
[23] 徐濂等. 石油实验地质, 1981; 3(2)
[25] 冯文科等. 南海北部晚第四纪地质环境, 1987

A NEW GEOTHERMOMETER—THE RATIO OF 1550cm^{-1} / 1600cm^{-1} IR ON KEROGENS AND ITS APPLICATION

Lin Zongnan

(Central Lab. of Petroleum Geology, MGMR)

Abstract

Based on the experiments of natural kerogen pyrolysis and pyrolytic simulations, it is proposed that the ratio of $1550\text{cm}^{-1}/1600\text{cm}^{-1}$ IR measured on Kerogens can be taken as a geothermometer. In kinetic analysis, it is suggested that the variation of the ratio is mainly dominated by geotemperature. Therefore, this geothermometer is well enough to reveal the influence of geotemperature above 100°C , especially the hydrothermal influence.