

陕甘宁盆地古生界油气形成中 干酪根的演化

范 璞 沈 平 荣光华 王宏勇

叶继荪

(中国科学院兰州地质研究所)

(中国科学院贵阳地球化学研究所)

干酪根系原始有机质(脂肪酸、蛋白质、色素、纤维素、木质素),在成岩作用过程中聚合而成的不溶的复杂的固态高分子化合物。其结构为环状缩聚核,带有烷基支链和官能团,为杂原子链特别是氧所连接^{[1][2]}。随着生油岩埋藏的加深、温度升高、时间增长,干酪根热裂解逐渐形成油气。因此,对于干酪根研究的重要性日益引起人们的重视。我们提纯干酪根¹⁾采用将岩样用氯仿索氏抽提后,分别用浓HCl、HF处理,再用重液浮选离心分离重矿物。对于干酪根进行了以下的分析研究:

一、干酪根的热解氢焰检测(P-FID)

抽提后岩样从室温连续升温加热至900℃,将蒸发出的游离烃和干酪根热解产物通入氢火焰离子化鉴定器检测,获得P-FID图。

从各层系P-FID谱图(图1)分布特征,可以将其分为两大类:第一类为上古生界泥页岩类。其特征是,一般前峰(I)小(主要为岩石中热释放出的结合烃和干酪根中较轻的组份热解形成的烃,即400℃左右以前的峰);后峰(II)大(主要为干酪根热解的烃)。第二类为下古生界碳酸岩类,其图谱的分布形态与第一类相反,峰I比峰II大。图2同样表明:上古生界岩样I值一般在40%以下,而下古生界除了一块笔石页岩外,I值都在50%以上。首先反映了上古生界与下古生界干酪根的原始母质的不同。下古生界为海相地层,原始有机母质为藻类、浮游生物等,主要为类脂化合物和蛋白质,而其破坏产物形成的干酪根主要为腐泥型,富含类脂物(链脂族),而聚芳香结构和官能团及杂原子连结结构较少。上古生界为陆相(P),海陆交互相(C),原始有机母质为陆源植物及海生生物,则形成的干酪根为腐植型和腐植—腐泥混合型。其干酪根较为富含聚芳香结构和氧官能团,为芳香酸与酚等互相结合更加复杂稳定的结构,需要较高的温度才能分解破坏。因而在热解400℃以后形成的烃类含量峰II比峰I大。如果将各层系干酪根的P-FID谱图分布仔细加以分析对比可以看出具有不同的特征。

1、二迭系石盒子组(P_{1-2s})山西组(P_{1s}):从100℃开始至800℃结束都有烃峰连续分布,往往有三个高峰出现,100—200℃(峰I),300℃左右(峰II)。550—

1) 未采用混合溶剂抽提。

560℃ (峰Ⅲ), 峰Ⅲ为主峰。反映了陆相地层干酪根的特点, 热解过程中其烃类从比较轻的小分子烃到大分子烃连续出现, 并且以大分子复杂结构为主。山西组煤的干酪根图谱是原始母质为陆源植物的典型, 主峰为峰Ⅲ(550℃) 峰Ⅱ、峰Ⅰ逐渐降低。

2、石炭系太原组 (C_{3t}), 本溪组 (C_{2b}): 一般从300℃左右分为两个大峰 (峰Ⅰ、峰Ⅱ) 并且每个大峰之上又分为两个小峰, 四个小峰位置出现在200℃, 280℃, 422℃和510℃左右。峰Ⅱ大于峰Ⅰ, 峰Ⅱ的温度(510—530℃)比二迭系温度低。反映了干酪根为腐泥—腐植型, 成分较为简单。从图3可以看出, 石炭系的干酪根蒸发烃C₁与C₂降解烃的量在古生界中最高, 反映了干酪根有高的烃产率, 形成油气的潜力最大, 为上古生界一个主要生油层。

3、奥陶系: 笔石页岩(O₂) 总的峰型为单峰, 在其上又可分为峰Ⅱ(440℃)为最高峰, 比上古生界峰Ⅱ温度降低, 峰Ⅰ(270℃)其干酪根形成的C₂烃和C₃降解烃的量为下古生界最高值, 形成油气的潜力最大, 为下古生界有利的生油(气)层。

奥陶系的碳酸岩, 一般在100—200℃左右(峰Ⅰ)为最高峰, 峰Ⅱ300℃左右为一缓峰。似有随着变质程度增加(如麟3麟5样品, 已浅大理岩化), 峰Ⅰ

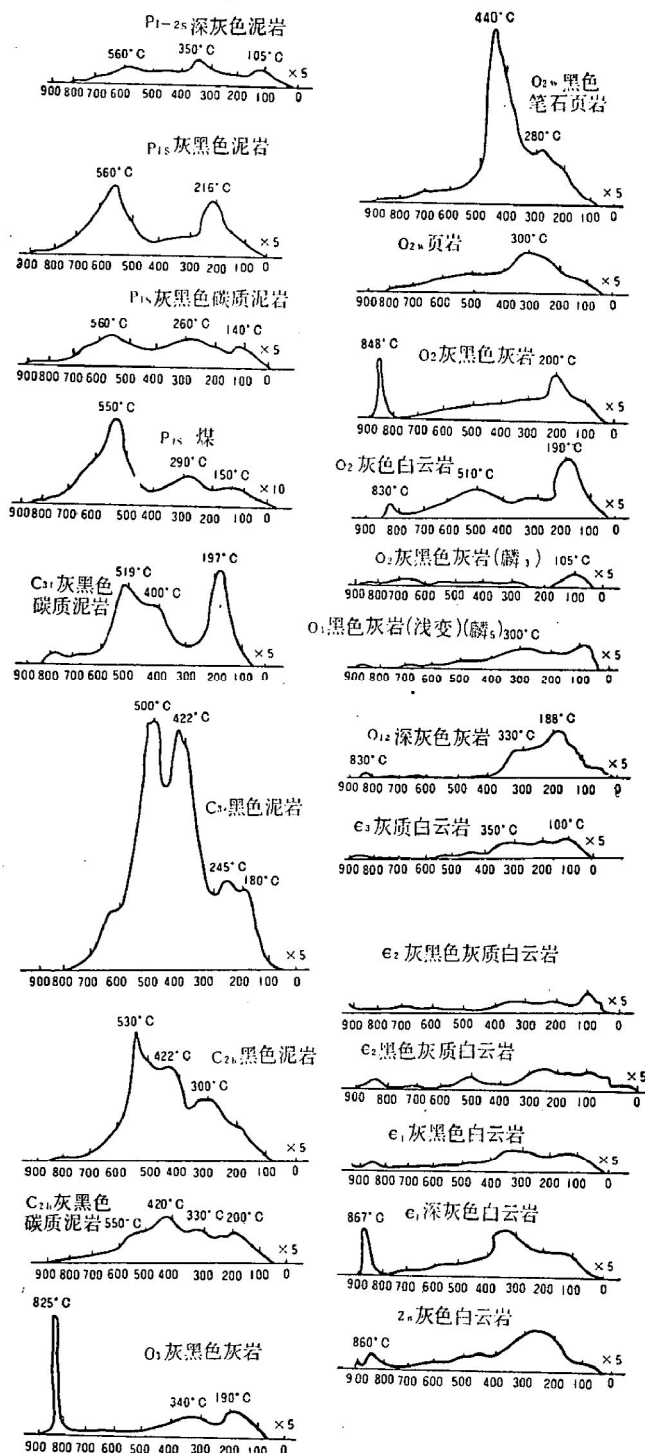


图1 各层系干酪根 P—F I D 谱图

$$1) \quad C_{\text{烃}} = A \times D \times 100$$

$$A = \frac{\text{峰面积} \times \text{衰减}}{\text{称样重}}$$

$$D = \text{单位面积所代表碳的克数}$$

向低温 (100℃ 左右) 移动的趋势。同时后峰Ⅱ也变低而宽, C₁₂ 烃及 C₁₂ 降解烃变低。可能反映干酪根成熟度变高进入裂解生气阶段的趋向。碳酸岩样品则常常在 800℃ 后又出现一个小峰, 可能为碳酸岩矿物中包裹的有机化合物随矿物分解而放出的烃峰。

4、寒武系、震旦亚界: 图谱总的特点相近, 从100—400℃为一平缓宽峰, 宽峰之上有一些小的起伏峰, 随着地层时代变老, 逐步变为单峰, 反映其结构变的更加复杂和稳定。根据热力学反应方向: 有机质自由能最低的是 CO₂、CH₄, 因此, 干酪根在演化中不断裂解形成自由能低于干酪根, 分子更小的结构更简单的和更稳定的物质, 即甲烷等天然气, 而残留下来的干酪根则有变为更加复杂乃至向石墨演化的趋势。

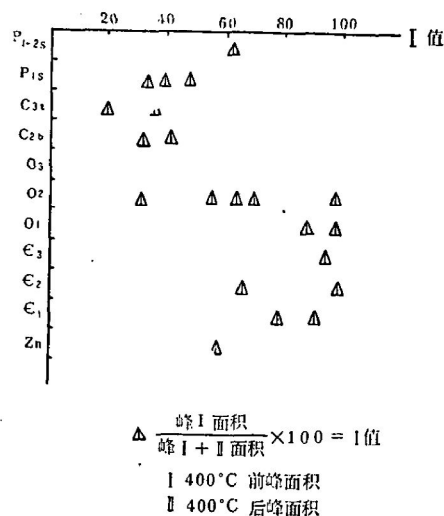


图2 各层系干酪根 I 值变化图

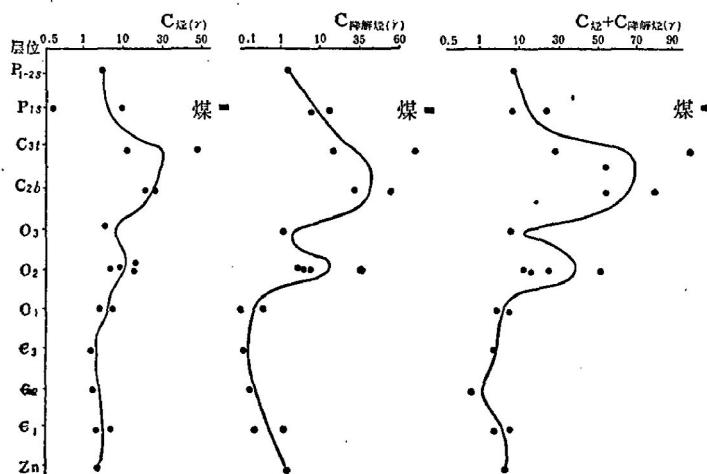


图3 各层系干酪根烃含量图

二、干酪根红外光谱及元素组成

干酪根原始母质类型不同以及经历了不同的演化阶段, 则反映在干酪根红外光谱图上某些吸收带(官能团)的相对强度也不同。我们着重研究了峰1 2900—2800cm⁻¹ (脂族的甲基、次甲基的伸缩振动)。峰2 1700cm⁻¹ (C=O的变形振动)。峰3 1600cm⁻¹ (芳核骨架振动)。峰4 1460—1380cm⁻¹ (甲基、次甲基形变振动)。其它吸收带变化不明显。我们将提纯的干酪根称取一定重量采用 KBr 压片法。

各层系干酪根红外光谱的变化 (图4) 表明: 山西组腐植型干酪根及部分太原组、本溪组富含植物残屑砂质泥岩的干酪根, 羰基及羧基的峰较强, 主要应为陆源植物的影

响。海相的下古生界干酪根其 CH_2 、 CH_3 脂链结构的吸收峰(尤其 O_2 笔石页岩)增强,反映了腐泥型的特点。有一些样品变化不明显。羰基($\text{C}=\text{O}$)吸收带强弱取决于原始有机质类型及其演化程度。干酪根元素分析(图5) O/C (原子比)同样也反映了这种变化的趋势。干酪根 H/C (原子比)随着地层时代变老有降低的趋势,即碳化程度增加。

沥青质与干酪根之间的元素组成变化关系:沥青质为有机质组分中最重的和复杂的组分,与干酪根元素组成对比可以了解干酪根与沥青质之间的演化关系。从图6可以清楚地看出:各层位沥青质 H/C (原子比)都比干酪根大,并且每个层位中其差异有所不同。 P 、 C_{3t} 的沥青质 H/C (原子比)多数在 1.0 以下,其沥青质结构应为大分子的杂环缩合芳核为主,它与干酪根的 H/C (原子比)差异相对较小。 C_{2b} 为以海相为主的海陆交互相地层,沥青质 H/C (原子比)明显增高,与干酪根元素成分差异明显。

下古生界干酪根与沥青质元素组成 H/C (原子比)的差别明显。随着地层时代变老变质作用增强,沥青质元素 H/C (原子比)似有增高的趋势,而干酪根 H/C (原子比)则有降低的趋势,两者之间元素差异愈来愈大。即干酪根结构和组成愈变的复杂和较重,而沥青质元素组成则变得较轻和结构较为简单。反映了下古生界变质程度较高,干酪根演化进入到裂解生成以大量天然气为主的阶段,干酪根裂解中脱杂原子,脱烷基侧链,同时聚合变重, H/C (原子比)降低,形成的沥青质变的较轻, H/C (原子比)大多数都在 1.20 以上。

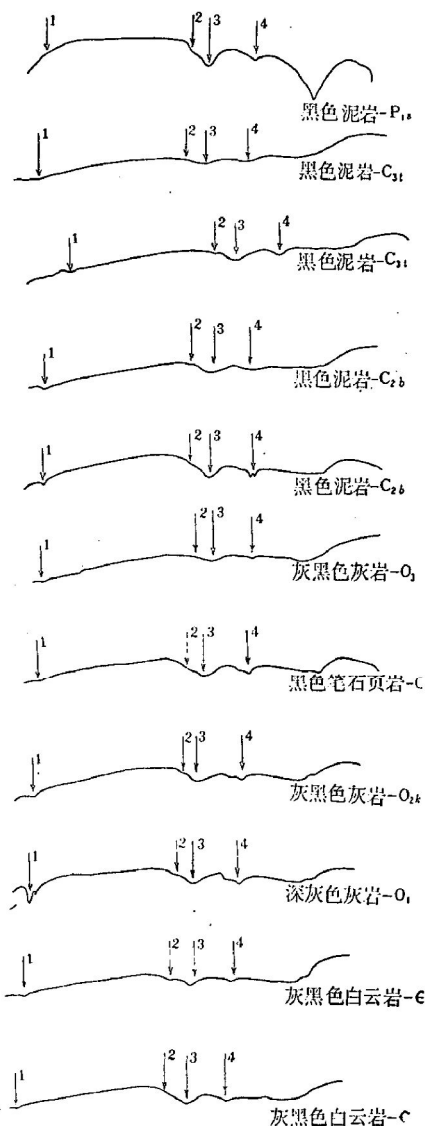


图4 干酪根红外光谱图

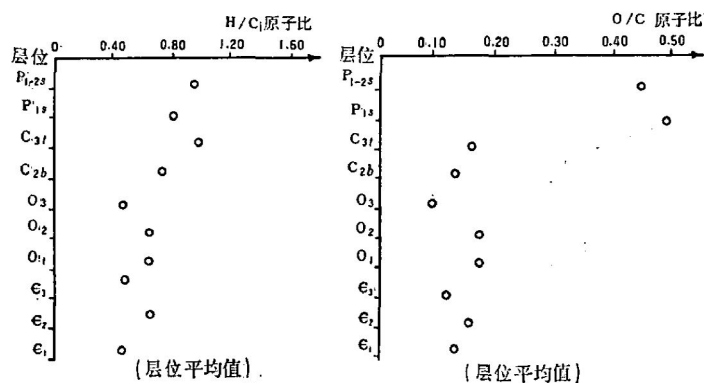


图5 各层系干酪根 H/C 、 O/C (原子比)

三、干酪根的热重量分析(TGA)

将各层位提纯的干酪根称 0.1000 克在 英国 Stanton 型热天平上进行热解重量分析, 试样加热每分钟增加 6℃, 测重量损失。(图7) TGA 曲线反映了干酪根的原始母质类型及演化。上古生界干酪根 TGA 曲线可分为两种类型: 一些地层 (P_{1s} 、 C_{3t} 、 C_{2b}) 的砂质泥岩及含植物化石明显的泥岩 (1—6号样品), 为以腐植型为主的干酪根, 从低温就开始失重放出烃, 随着温度增高 (300℃或400℃) 重量损失增加较多, 一直延续到 700℃。即重量损失延续在一个宽的温度范围内, 并且失重量达 60% 左右。反映了这种类型干酪根裂解为石油的潜力较低。另一些地层

(C_{3t} 、 C_{2b}) 的黑色泥岩、泥灰岩 (7—12号样品), 为腐植—腐泥混合型干酪根。低温失重不明显, 一般在 300—600℃ 重量损失突然增高达 70—80%, 温度继续升高, 失重很少, 即只集中在相当高温时, 重量损失明显增大, 反映了其干酪根集中在这一温度裂解为大量烃, 具有较好的生油潜力。如果将这一类型样品仔细对比, 可以看出, 突然失重的曲线的起始和终止温度仍然有着差异, 反映了干酪根的组成和结构有着一定的差别, P_{1s} 煤的干酪根 TGA 曲线形状与腐植—腐泥型干酪根相似, 并且同样集中在较高温度范围内裂解大量烃。但其起始温度 (350℃) 和终止温度 (650℃) 则变的相对较高。

下古生界干酪根 TGA 曲线: 下古生界为海相地层, 主要为腐泥型干酪根, O_3 、 O_2 灰岩 (14、15号样品) 其 TGA 曲线形状与上古生界腐植—腐泥型相似, 但其差别为在温度较低时 (100—200℃) 失重就已达 10% 左右。失重增加的起始温度 (200—250℃) 和终止温度 (350—500℃) 变的较低。反映干酪根其组成较轻, 在温度较低时可裂解出大量的烃。从 $O_2 \rightarrow E_3$ (16—19号样品), 干酪根 TGA 曲线随着温度升高, 重量损失有逐渐变缓的趋势, 并且重量损失逐渐降低, (65% 降为 30%), 反映了干酪根演化受变质程度增加的影响。

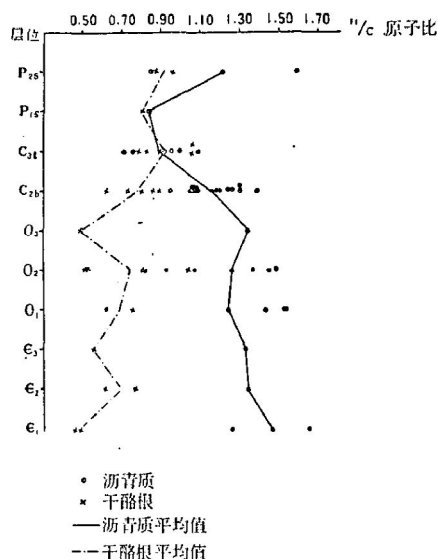


图6 各层系沥青质与干酪根元素组成变化图

四、干酪根碳稳定同位素 (δC^{13})

应用干酪根碳同位素研究油气形成与演化具有一定的优点, 因为干酪根在自然演化过程中产生碳的同位素分馏 (变异), 是取决于一定的热力学和动力学的同位素效应。因而对于阐明干酪根的演化机理有着一定的启示。为了进行对比将各层系干酪根和氯仿沥青的碳同位素数据绘于同一图上 (图8)。从图上可以看出, 干酪根 δC^{13} 值变化在 -21~-27‰ 范围之内。同一层系的干酪根 δC^{13} 值的变化趋势及变化范围与氯仿沥青 δC^{13} 的变化相似, 反映了它们之间的原始母质亲缘关系。由于各层位原始有机母质类型

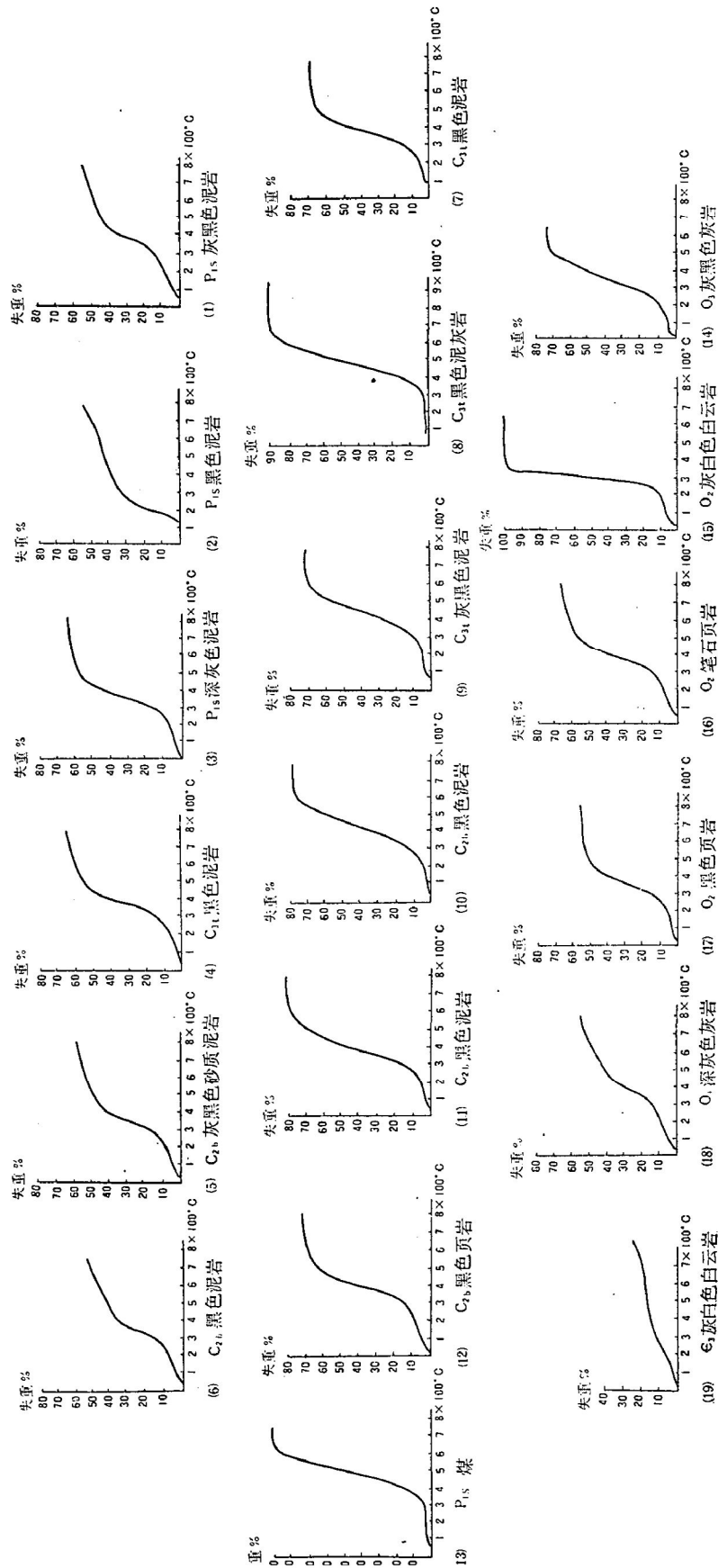


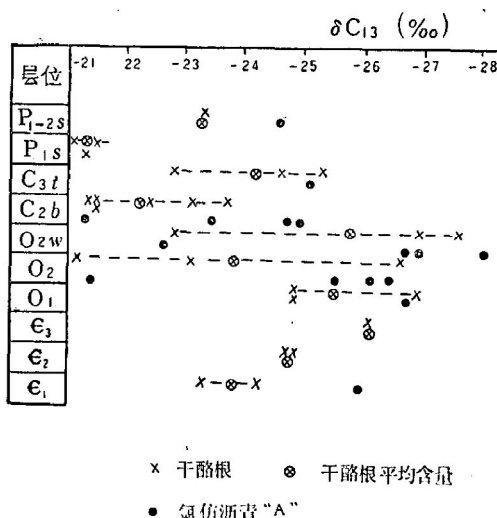
图7 各层系干酪根热重量分析曲线

不同, 其有机质 δC^{13} 值不同, 因而反映出不同层位干酪根 δC^{13} 值和其变化有差异。古生界大多数层位的干酪根 δC^{13} 平均值大于 -25% , 而 O_2w 的干酪根 δC 值变化范围大并有最低值(氯仿沥青 δC^{13} 变化相同), 可能其原始母质为浮游生物、笔石及藻类影响所致。测定现代海洋浮游生物 δC^{13} 值在 $-20 \sim -27\%$ 之间, 比一般海洋生物 $-9 \sim -22\%$ C轻。^[3]

从各层位干酪根 δC^{13} 值与氯仿沥青 δC^{13} 对比, 可以看出干酪根在向油气演化过程中的同位素分馏效应。当大分子干酪根裂解为低分子碎片如甲烷等气态产物时, 由于碳碳键的断开, 即 $C^{12}-C^{12}$ 键比 $C^{13}-C^{12}$ 键或 $C^{13}-C^{13}$ 键的断开所需能量小, 则从干酪根中释放出来的甲烷类化合物的同位素就轻(富 C^{12}), 与此同时形成的氯仿沥青 δC^{13} 也较轻, 则残留的干酪根 δC^{13} 值变大, 即碳同位素较重, 随着干酪根演化的加强, 这两者之间差异似有增大之势。

关于 P_1s 含煤系地层, 其干酪根(包括煤的干酪根) δC^{13} 值变大, 是否与该层为生气层, 即形成大量以甲烷(富 C^{12})为主的天然气而使其残留的干酪根 δC^{13} 值增高, 还是与其原始植物组成(半纤维素、纤维素、木质素的 δC^{13} 值为 $-18 \sim -24\%$)^[3]有关, 尚待今后进一步的研究工作证实。

最后还应指出的是, 完全为海相沉积的下古生界, 其干酪根 δC^{13} 值理应比上古生界陆相(P)海陆交互相(C)更大, 实际上随着地史的发展其平均值有降低的趋势。这是由于干酪根在演化过程中一方面脱羧基作用(除去主要重碳同位素的羧基类形成 CO_2 逸出), 另一方面肽键的断裂, 蛋白质水解, 似木质素的固结作用并与萜类的环状结构化合, 这些作用的结果, 导致干酪根中同位素 C^{12} 的聚集使 δC^{13} 值降低。在研究成岩过程有机质碳同位素的分馏资料已证实随着岩石埋藏深度增加, 有机质优先排出重的碳同位素, 使沉积岩有机质中轻的碳同位素含量增大。

图8 各层系 δC^{13} 含量图表1 各层系干酪根 δC^{13} 值

层位	$\delta C^{13}\%$		干酪根样品数
	干酪根变化范围	干酪根平均值	
P_{1-2s}	-23.3	-23.3	1
P_1s	-21.0 — -21.5	-21.3	3
C_{3t}	-22.8 — -25.3	-24.2	3
C_{2b}	-21.4 — -23.7	-22.3	6
O_{2w}	-22.8 — -27.6	-25.8	3
O_2	-21.0 — -26.6	-23.8	3
O_1	-24.8 — -26.9	-25.5	3
ϵ_3	-26.1	-26.1	1
ϵ_2	-24.7 — -24.8	-24.75	2
ϵ_1	-23.3 — -24.2	-23.8	2

分析准确度 δC^{13} 为0.2‰

结 语

通过对该盆地古生界干酪根的研究, 可以看到研究干酪根是认识油气形成的重要一环。从干酪根 P—FID 谱图、TGA 曲线, δC^{13} 、元素组成和红外光谱特征, 可以深入了解各层系干酪根的类型和组成特征。该盆地干酪根有利于向油气演化的类型主要为腐泥型、腐植—腐泥混合型 (O_2 、 C_2b 、 C_3t), 其 C 降解烃最高生油潜力较大。干酪根的演化, 随着地层时代变老, 变质程度增加, H/C (原子比), O/C (原子比), TGA 重量损失都有降低的趋势。 δC^{13} 的变异作用也愈加明显。

参加这专题野外和室内工作的还有何月英、李节通、申岐祥、吕德萱、王金旺等同志, 在此致谢。

(收稿日期 1980 年 1 月 14 日)

参 考 文 献

- [1] Djuricic M. V., Vitorovic, D., et al., 1971, Acids obtained by oxidation of kerogens of ancient sediments of different geographic origin. *Adv. in org. Geochem.*, p.305-321.
- [2] Robinson W, E., 1969, Kerogen of the Green River Formation. *Org. Geochem. (Methods and Results)* p.619—636.
- [3] Degens, E, T., 1969, Biogeochemistry of stable carbon isotopes. *Org. Geochem. (Methods and Results)* P. 304-329.

EVOLUTION OF KEROGEN IN THE OIL-GAS FORMATION IN THE PALAEOZOIC SEDIMENTS OF SHAANXI-GANSU-NINGXIA BASIN

Fan Pu, Shen Ping, Rong Guanghua, Wang Hongyong

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica)

Ye Jisun

(Guiyang Institute of Geochemistry, Academia Sinica)

Abstract

The characteristics of pyrolysis (P-FID), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectrums (IR), elements composition and carbon isotope ratios of kerogen in the Palaeozoic rocks of the Shaanxi-Gansu-Ningxia Basin have been investigated, and the types of kerogen in various sequences have been described in this paper. The main types of kerogen favourable to oil-gas formation in this basin are sapropel (O_2) and mixed humus and sapropel (C_{2b} , C_{3t}), because of their high contents of C degradation hydrocarbons,

It is suggested that, with the grade of metamorphism getting higher, the H/C (atomic ratio) and O/C (atomic ratio) of kerogen tend to decrease, the H/C (atomic ratio) of asphaltene and the fractionation of δC^{13} to increase.