陆相油气地球化学研究

侯读杰　王铁冠　等著

(京)
P.1

中国地质大学出版社

登录号 088946
分类号 P618.130.1
种次号 025

陆相油气地球化学研究

SY13/31

侯读杰　王铁冠等　著

石油大学图书馆（北京）藏书

0084 4116

中国地质大学出版社

内 容 简 介

本书汇集了作者近些年来从事油气地球化学研究的研究成果，主要内容包括低熟油气资源、烃源岩生烃与排烃模拟实验研究、饱和烃生物标志物、固体有机质研究、多环芳烃研究等方面的研究成果。同时，还附有较为实用方便的化合物鉴定表格及中英文对照源岩显微组分分类表。本书内容丰富、资料新颖，反映了作者在陆相油气地球化学研究的最新成果。

本书可供从事有机地球化学、石油、煤炭地质专业的技术人员及大专院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

陆相油气地球化学研究/侯读杰等著．—武汉：中国地质大学出版社，1995.12
ISBN 7-5625-1033-4

Ⅰ．陆…
Ⅱ．侯…
Ⅲ．陆相-油气田-地球化学-研究-文集
Ⅳ．P618.130.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字（95）第 22391 号

出版发行 中国地质大学出版社（武汉市·喻家山·邮政编码 430074）
责任编辑 张晓红 **责任校对** 徐润英
印　　刷 中国地质大学出版社印刷厂

开本 787×1092 1/16 印张 9.75 字数 250 千字
1995 年 12 月第 1 版 1995 年 12 月第 1 次印刷 印数 1—300 册
定价：12.50 元

序

陆相油气地球化学主要应用化学及有关地质学的知识和基本原理，研究陆相沉积中油气的成因、运移、聚集、演化和分布规律，并服务于油气的勘探与开发。自我国开始进行大规模陆相沉积盆地油气勘探半个多世纪以来，经过广大地球化学工作者的努力，陆相油气地球化学研究取得了大量的第一性资料和许多创新性研究成果，并不断发展、完善，成为指导我国油气勘探的重要理论和方法。

与国外的海相沉积盆地相比，我国的中新生代沉积盆地在油气的形成和演化方面，有着自身的特殊规律性。例如，在陆相沉积盆地中，常常具有较为丰富的陆源物质输入，沉积物临近物源，搬运距离短，造成有机质的快速堆积，沉积有机质-显微组分构成和化学组成的非均质性较大。这就在我国陆相湖盆中，往往赋存有丰富的低熟油气和煤成油气资源，油气的分布规律较为复杂。现已在陆相沉积的源岩和原油中，检测到十分丰富的以陆源输入为主的生物标志物或其新的生物标志物，并为该领域的研究工作提供了大量信息。本书汇集了侯读杰同志及其合作者近些年来在我国陆相油气地球化学研究领域，对低熟油气资源的成因机理、分布、聚集成藏特征，陆相源岩和原油中的支链烷烃、甾烷、三萜烷标志物及多环芳烃化合物、泥岩和煤的生烃与排烃模拟实验以及陆相源岩有机质显微组分构造与演化等领域的创新性研究成果，是作者主要研究成果的结晶。本专著的出版将会进一步促进我国陆相油气地球化学发展，丰富我国陆相油气成因理论。

侯读杰同志1984年毕业于江汉石油学院石油地质专业，毕业留校后一直从事油气地球化学研究工作，在工作中勤于钻研，并专长于生物标志物和低熟油气资源的研究，是一位思想比较活跃、开拓能力强的青年地球化学工作者。我寄厚望于侯读杰同志，希望在此基础上继续发奋图强，力争进取，为有机地球化学学科作出重大的贡献。

郝石生

石油大学（北京）教授

1996年元旦

引　言

在本世纪40年代，我国许多石油地质工作者已提出陆相能够生油并形成油田的观点。自此以来的半个多世纪，我国坚持对陆相盆地进行油气勘探，首先在松辽盆地取得重大发现，证实陆相沉积不仅可以生油，而且可以形成大油田。随后，又相继在我国东部地区发现了胜利、大港、辽河、华北、中原等油田。陆相油气地球化学的研究工作也随着陆相油气勘探工作的发展而逐渐深入。在70年代，中国科学院兰州地质研究所与有关单位联合，对我国青海湖现代沉积进行综合考察、研究，于1979年正式出版了《青海湖综合考察报告》，论证了地质历史中陆相湖盆的油气生成问题。特别是在80年代，由于国内各单位相继引进先进的色谱/质谱、同位素质谱、显微镜光度计、红外光谱、核磁共振等仪器设备，使得我国陆相油气地球化学研究从宏观到微观，并进入分子级研究水平。陆相油气成因理论得到全面的发展，并成为我国油气勘探工作的重要理论基础。

陆相沉积中由于有大量的陆源有机质输入，且有机质保存条件和沉积环境差异较大，形成有机质显微组分构成各异的陆相烃源岩。因而在我国陆相沉积中，除产出正常油气资源外，还赋存着丰富的富有特色的低熟油气、煤成油气资源。原油和烃源岩中常可检测到种类繁多的生物标志化合物。近些年来，笔者在对我国油气地球化学研究中，主要侧重对低熟油气、烃源岩生烃与排烃模拟实验、陆相烃源岩与原油中的饱和烃生物标志化合物与芳烃化合物、陆相烃源岩有机质显微组分构成与演化等领域的研究。本书即汇集了笔者及其合作者在这些领域的探索性研究成果。

笔者衷心感谢论文合作者李贤庆讲师、王培荣教授、林壬子教授、钟宁宁教授、包建平副教授、黄光辉讲师、张林晔高工、张传林工程师、李生杰高工、田时芸教授等同志几年来的愉快合作。附录汇集了笔者在进行饱和烃与芳烃化合物鉴定时编制的一些实用表格及有机岩石学显微组分分类表（由侯读杰、李贤庆编制）。全书由侯读杰、王铁冠审定。希望本书的出版，对从事油气地质-地球化学研究的同行有所裨益。同时，也恳请广大读者对本书中存在的错误与不足予以批评指正。

本书的出版得到江汉石油学院分析测试研究中心、石油大学（北京）地科系领导与同事的大力支持和帮助。其间的研究工作还得到地质矿产部石油地质综合大队、大港石油管理局地质勘探开发研究院、胜利石油管理局地质科学研究院、江苏石油勘探局地质科学研究院等单位的协助。笔者在此一并致谢。

目　　录

低熟油气资源

低熟油含油系统浅析 …… (3)
中国陆相沉积中的低熟油气资源 …… (9)
低熟油的富硫大分子早期降解生烃机制 …… (17)
洪泽凹陷低熟原油的生物标志物组合 …… (25)

烃源岩生烃与排烃的模拟实验

茂名油页岩裂解气轻烃组成和热演化模拟实验研究 …… (35)
烃源岩的有机组成与热演化特征 …… (40)
烃源岩排烃的模拟实验研究 …… (48)

饱和烃生物标志化合物

陆相湖盆沉积物和原油中的甲藻甾烷 …… (59)
黄县褐煤中二萜类的分布与热演化特征研究 …… (62)
低熟源岩中的五环三萜类分布型式 …… (70)
板桥地区源岩中的支链烷烃 …… (77)

芳烃化合物

半咸水-咸水沉积源岩中的芳烃化合物剖析 …… (85)
黄县褐煤抽提物的芳烃组成和热演化历史 …… (96)
矿物燃料和沉积物中联苯、氧芴、1，2-二氢化苊系列化合物的初步定性 …… (108)

固体有机质研究

洪泽凹陷烃源岩显微组分组成与生烃组分剖析 …… (115)
利用多元统计方法研究干酪根类型参数的相关性及分类问题 …… (123)
洪泽凹陷烃源岩有机质演化特征及演化阶段 …… (128)

附　录

Ⅰ．实用化合物鉴定表 …… (137)
Ⅱ．烃源岩显微组分中英文对照分类表 …… (141)
英文摘要 …… (142)

CONTENTS

Part Ⅰ Immature and Low Mature Oil Resource

Preliminary study of immature and low mature oil system …… (3)
Immature-low mature oil in continental deposit in China: A review …… (9)
The oil generation mechanism of immature and low mature oils——Hydrocarbons generation of sulfur-rich geomacromolecular organic matter at the early stages … (17)
Biomarker assemblage of immature oils in Hongze Sag, Subei basin, east of China …… (25)

Part Ⅱ Thermal Simulation Experiment

Light hydrocarbons in pyrolysis gas of Maoming oil shale and its thermal evolution significance …… (35)
A study of the composition and thermal evolution of organic matters in source rocks …… (40)
Simulation experimental study of hydrocarbon expulsion from source rocks …… (48)

Part Ⅲ Biomarkers in Saturate Fraction

Dinosteranes in terrestrial deposits and crude oils …… (59)
Distribution of some diterpenoid hydrocarbons in Huangxian lignite and their thermal evolution …… (62)
Distribution patterns of pentacyclic triterpenoid hydrocarbons in source rocks …… (70)
Branched alkanes in source rocks of Banqiao sag, Huanghua depression, east of China …… (77)

Part Ⅳ Aromatic Hydrocarbons

Aromatic hydrocarbons study in brackish-saline deposit …… (85)
Aromatic hydrocarbons composition and thermal evolution characteristics of extracts of lignite from Huangxian …… (96)
Preliminary identification of biphenyl series, dibenzofuran series, 1, 2-dihydroacenaphthylene series in fossil fuels and sediments …… (108)

Part Ⅴ Insoluble Organic Matter

The study on maceral compositions and hydrocarbon-generating macerals in source rocks of Hongze Sag …… (115)

A study of relationship between kerogen parameters and the validity in the classification of kerogen by multi-variate statistical analysis ····· (123)
The feature and stage of organic matter evolution in source rocks of Hongze sag ····· (128)
Appendix
Ⅰ Practical tables for compound identification ····· (137)
Ⅱ The classification of macerals in source rocks ····· (141)
Abstract ····· (142)

低熟油气资源

低熟油含油系统浅析

侯读杰　王铁冠

本文结合作者近几年的工作，对低熟油含油系统中的源岩评价，低熟油的成因机理、油气运移，低熟油的成藏特征等几个方面进行简要剖析。因为源岩在低熟阶段仅能生成一部分烃类，因而对各个地区的低熟源岩评价标准应适当调整。形成低熟原油的源岩主要存在于淡水湖相、沼泽相、半咸水-咸水湖相，它们能通过多种成因机理早期生烃。低熟油的排烃仍受源岩层与储层流体的压差驱动，因而排烃较为有利，且运移距离较短。已发现的油藏表明，低熟油藏常位于储层物性好、靠近油源区、继承性好的同沉积构造圈闭上。

含油系统是指所有已形成的油藏以及油藏形成所必不可少的一切地质要素及地质作用。地质要素包括：①烃源岩；②储集层；③盖层及上覆岩层。地质作用则包括圈闭的形成及烃类的生成、运移和聚集（Magoon，1992）。低熟油作为一种油气资源，其油气藏的形成同样需要这些地质要素和地质作用有适当的时空配置；但它同时又是一种非常规油气资源，与正常的成熟油气藏的形成条件相比，低熟油含油系统有其自身的特殊规律性（黄第藩等，1987；周光甲等，1990；侯读杰等，1993）。笔者结合近几年来对我国东部地区低熟油及源岩的研究，对低熟油含油系统的几个主要特征进行简要的剖析和探讨。

一、低熟油的源岩评价

对烃源岩的评价是石油地球化学研究的一项重要内容。源岩的评价通常包括有机质的丰度评价、有机质类型评价和成熟度的评价。其中，有机质丰度评价则是源岩评价的基础，因为源岩的有机质丰度直接与盆地蕴藏的油气资源息息相关（Price，1994）。源岩的有机质丰度也与源岩排烃有关，因为源岩的有机质丰度与源岩的含油饱和度相关，从而影响有机质的排烃与否及排烃的时期。通常认为，有机碳超过0.4%时，生油岩即具备一定的生油能力，这种临界值是根据大量的成熟产油区和非产油区数据统计而得出的。表1为我国陆相泥岩的有机

表1　我国泥岩有机质丰度划分标准

源岩级别	有机碳 C_{org}（%）	氯仿沥青 A（%）	总烃 HC（$\times10^{-6}$）	PG（$g_{烃}/kg_{岩石}$）
好	>1.0	>0.1	500	>6.0
中	0.6～1.0	0.05～0.1	200～500	2.0～6.0
差	0.4～0.6	0.01～0.05	100～200	0.5～2.0
非烃源岩	<0.4	<0.01	<100	<0.5

（引自黄第藩等①，1990）

① 黄第藩等，1990，酒东盆地石油地质地球化学综合研究和远景评价，北京石油勘探开发研究院研究报告

质丰度划分标准，该标准被广泛地用于我国的泥岩类源岩评价，并取得良好的勘探效果。

近些年来，在我国东部地区相继发现了丰富的低熟油气资源，因而低熟源岩的研究和评价引起了石油勘探工作者的重视。近几年来，笔者对苏北盆地和渤海湾盆地低熟源岩的研究发现，应用上述标准进行多参数源岩丰度评价时，常造成各有机质丰度参数间的矛盾。以苏北盆地洪泽凹陷为例（图1），从氯仿沥青（A）、有机碳（C_{org}）、总烃（HC）三个有机质丰度参数来看，应用有机碳的成熟泥岩丰度标准将明显高估低熟源岩。

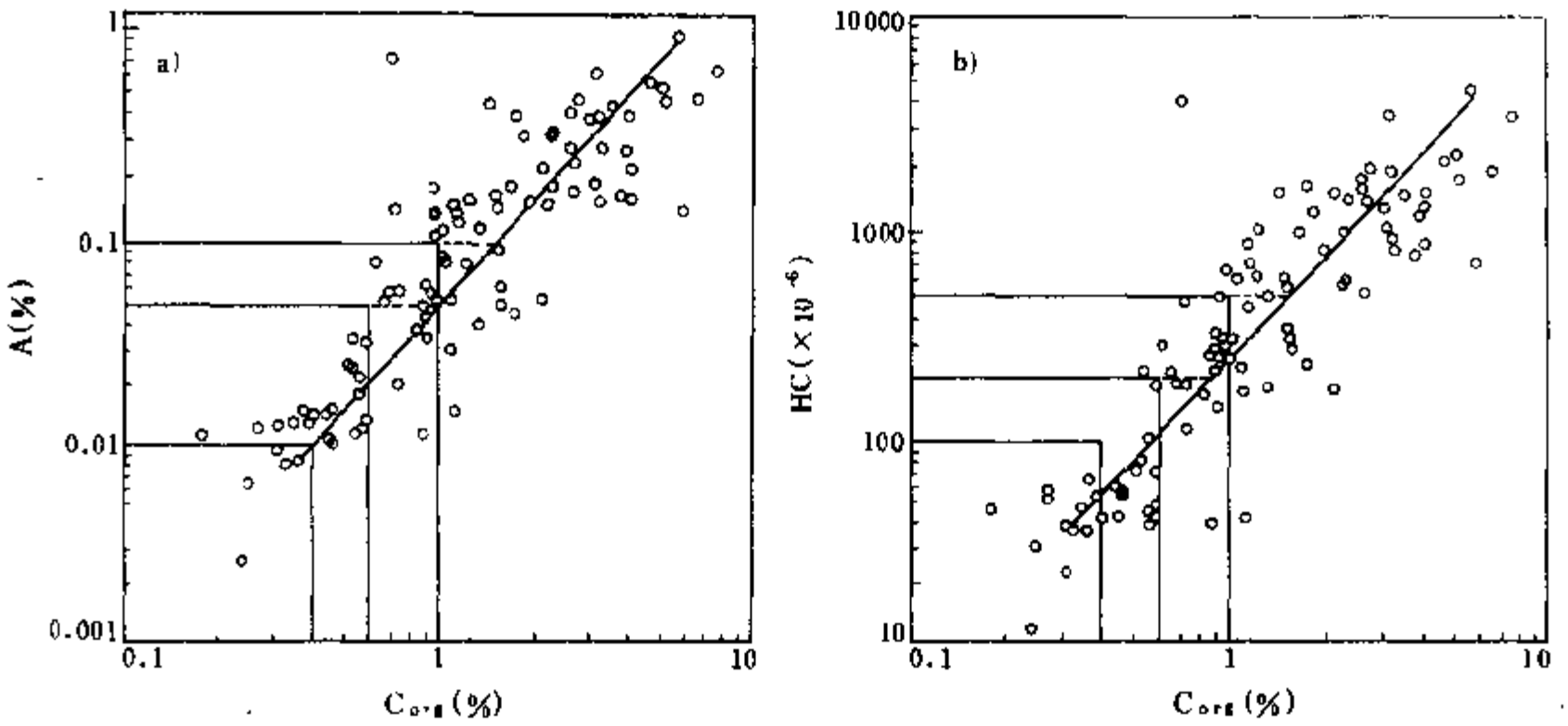


图1　洪泽凹陷泥岩的有机碳和氯仿沥青
（a）及总烃和有机碳（b）的相关关系图

实际上，在低熟源岩中出现上述现象并不奇怪，这是由于低熟源岩的生烃特点所决定的。源岩中的有机质按照生烃的活性和惰性可分为能够转化形成烃类部分和不能转化形成烃类部分（图2）。可转化成烃的有机质按其生烃的阶段性又可细分为低熟阶段（包括未熟阶段）生烃和成熟阶段生烃。低熟源岩与相同母质的成熟源岩相比，其形成的可溶有机质相对较低，而且低熟源岩的可溶烃族组分中非烃和沥青质含量相对较高，从而造成了源岩的总烃含量低的特征。因此低熟源岩要形成丰富的低熟油气，要求低熟源岩有较高的有机碳含量，同时还要求源岩中存在有易于在低熟阶段生烃的有机母质。

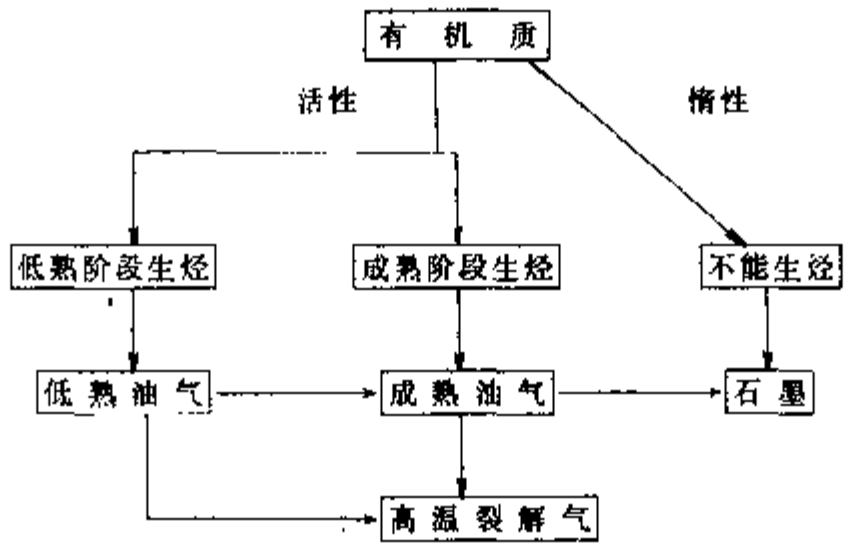


图2　有机质生烃作用的简化模型

从目前发现丰富的低熟油气资源的凹陷来看，其源岩有机质丰度普遍较高。以苏北盆地金湖凹陷阜二段源岩为例，源岩的有机碳平均含量为1.64%，氯仿沥青为0.237%，总烃为1016μg/g[①]。笔者对茂名盆地油页岩不同有机碳含量源岩的排烃模拟实验证实，有机碳含量高的源岩排烃也较早（侯读杰等，1991）。这是由于有机质丰度高，单位体积岩石生成烃类的数量较多，岩石中的孔隙易于被石油所润湿，发生排烃的时间较早。因此，要形成丰富的低熟油气，源岩必须有较高的有机质丰度。

二、低熟油气源岩的沉积环境和母质

低熟油气源岩按水介质的条件可分为淡水湖相、沼泽相、半咸水-咸水湖相沉积环境。淡水湖相以我国云南景谷盆地三号沟组源岩为代表，烃源岩的生源是藻类和高等植物，同时，源岩有机质经受了较为强烈的厌氧微生物改造。这类微生物对藻类和高等植物的厌氧降解和改造，提高了有机质的腐泥化程度，同时，细菌本身及其代谢产物的加入，改变了总体有机质的生源构成，使得有机质热降解或热解聚、脱官能团的活化能降低，利于低熟油的生成。

沼泽相的低熟源岩主要为煤系地层。煤系地层能够早期生烃主要有两个原因：一是因为煤系地层有机质丰度较高，利于源岩的生烃和排烃。二是由于煤系地层某些特殊生源如树脂体、木栓质体等显微组分在较低的热力学条件下发生低活化能的反应，形成低熟原油（Snowdon and Powell，1982；Khorasani and Michelsen，1991）。树脂体来源于高等植物分泌的树脂。树脂体主要由挥发性与非挥发性萜类馏分组成。以含树脂体的黄县褐煤为例，其抽提物富含异海松烷等二萜类树脂化合物。木栓质体则主要来源于高等植物的木栓组织，它生成的低熟油富含正构烷烃。

半咸水-咸水湖相环境是低熟油形成最为重要的一种沉积环境，无论从发现低熟油田的数量，还是从低熟油的资源量来看，均是如此。半咸水-咸水沉积体系赋存丰富的低熟油气资源可能有如下几个主要原因：①半咸水-咸水环境有利于有机质的保存。②半咸水-咸水环境生长某些藻类，如丛粒藻、颗石藻等，易于早期生烃（周光甲等，1990）。③半咸水-咸水环境中由于硫酸盐还原菌的作用，形成富硫大分子的早期降解生烃等。因此半咸水-咸水沉积体系有利于烃类的早期生成。

综上所述，把低熟油的成因机制总结如图3所示。同时，对渤海湾盆地临清坳陷（东部）的石油勘探也揭示了上述低熟油的形成规律（图4）。临清坳陷东部地区有9个次级洼陷，由于盆地内部构造分隔性强，各个洼陷沉积环境、沉积-沉降史、有机质生源输入均有一定的差异，从而造成各洼陷低熟油气形成差异较大。图中 I_2 的德南洼陷为微咸-咸水湖相沉积，存在着丰富藻类生源，且由于源岩的半咸水环境，形成相当量富硫大分子，利于烃类的早期生成，并在德1井发现了低产的工业油流，而位于 II_1 和 II_3 的禹城洼陷和沈庄洼陷，虽然源岩有机质丰度中等，但由于该洼陷主要为淡水湖相环境，不存在形成低熟油特殊生源母质，因而在这两个洼陷的探井均未发现低熟油气显示。由此可知，低熟油气勘探不应忽视对源岩沉积-成岩环境和生源母质的研究。

三、低熟油的运移特征

低熟油作为一种非常规原油，其运移（特别是初次运移）与成熟原油的运移既有共性，又

① 张传林，1992，苏北盆地金湖凹陷阜宁组二段中部未成熟生油岩生烃特征．江苏油气．3（2），第2～9页

有一定的差异。

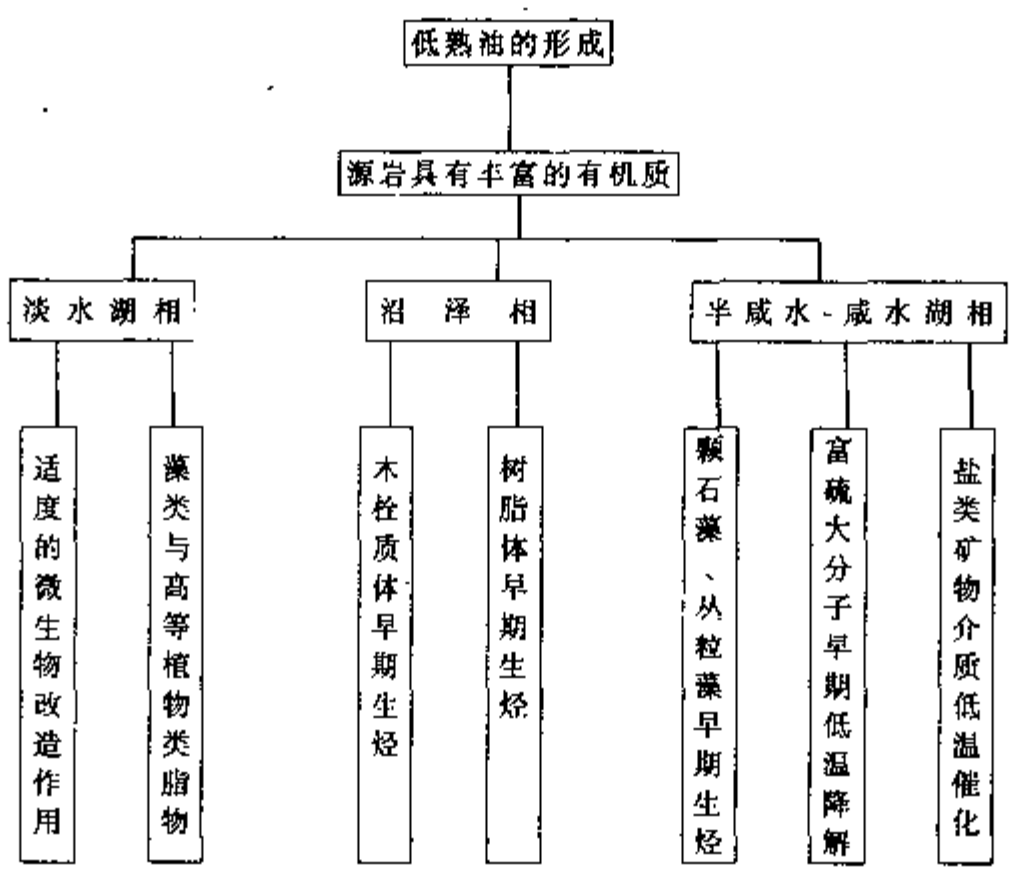


图3 低熟油的成因图解

首先，低熟源岩的排烃同样与源岩的有机质丰度有关，只有当有机质丰度高，特别是形成可溶烃类含量高时，才利于排烃。另外，决定低熟油排烃过程的重要因素即为源岩层和储集层的接触面积，接触面积越大，越利于排烃。作为低熟油的储集层大多数是由砂岩组成，而我国陆相砂岩储层大多数在岩性和物性上变化大，非均质性强，且大多数地区的区域性水动力作用范围较小，因而原油二次运移距离较短。

与成熟原油相比，低熟油的排烃既有着有利的一面，又有着不利的另一面。由于低熟油生成较早，而这时烃源岩的孔渗较好，因而这对于低熟油的排出是极为有利的。它们很可能以油相和水相呈多相流方式排烃。不利的方面主要是由于大多数低熟油含非烃和沥青质含量较高，富含杂原子化合物，不利于排烃，但总体上来说，低熟油的排烃还是比较有利的。笔者通过对黄骅坳陷的板桥凹陷、临清坳陷的德南洼陷、苏北盆地的洪泽凹陷的低熟源岩欠压实带研究，发现低熟源岩层均存在泥岩欠压现象，即低熟源岩同样存在着异常高地层压力（图5）。而且低熟源岩的欠压实幅度还与源岩有机质丰度相关，这说明低熟源岩的烃类早期生成是形成源岩的过剩压力的原因之

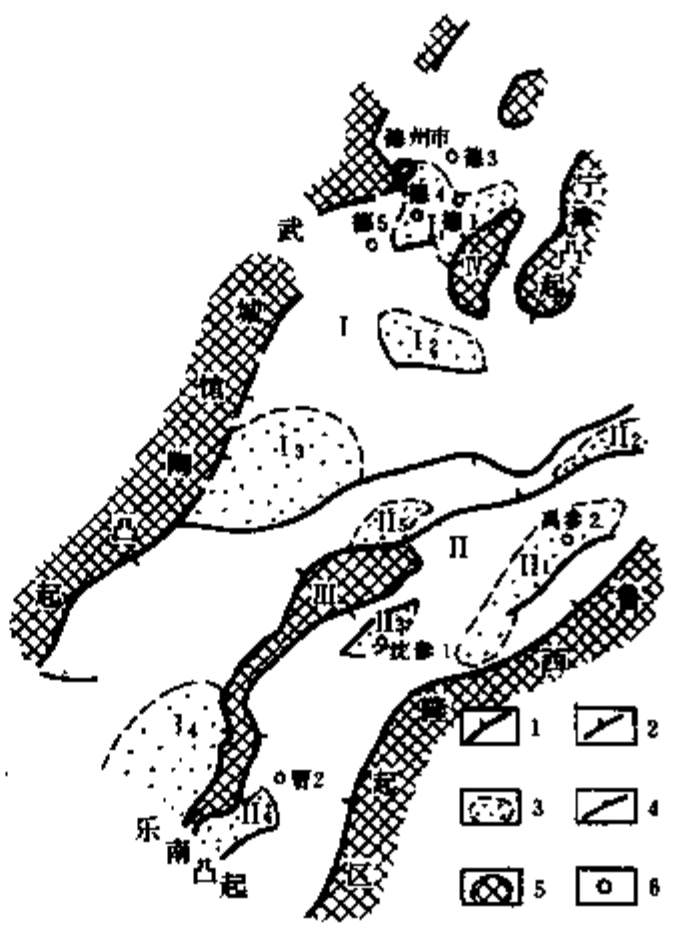


图4 临清坳陷东部地区的沉积洼陷分布

（据宋国奇等①，1992改编）

1. 一级断层；2. 二级断层；3. 洼陷；4. 尖灭线；5. 凸起、潜山隆起区；6. 井位

① 宋国奇等，1992，临清坳陷（东部）石油地质特征及含油气评价，胜利石油管理局地质科学研究院研究报告

一。异常压力作为低熟油的排出的主要动力，使流体（油、水等）从高位能向低位能运移。它一方面随着早期生烃过程造成异常高压后进行运移，另外一方面排烃可以向上、向下或上下同时进行。洪泽凹陷的 Ed_1和 Ef_4两个层段低熟原油即可能由于 Ef_4源岩层的上、下同时排烃所致。

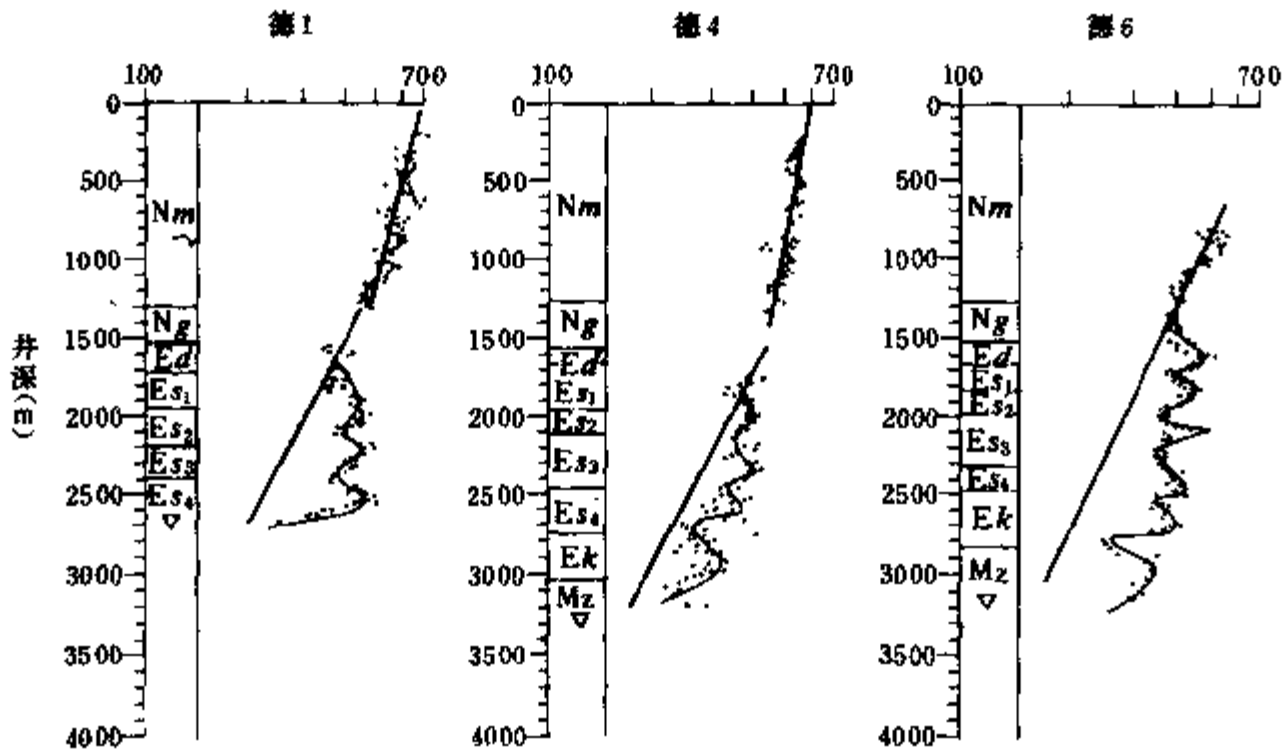


图5　德南洼陷泥岩的欠压实特征

四、低熟油的聚集成藏特征

由于低熟源岩在埋藏较浅、较低的地温条件下形成低熟原油，而且原油的运移距离较短，因而低熟油藏往往埋深较浅，易于开发，而且受源岩分布的影响较大，常常在位置上占据靠近源岩区的圈闭。

同时，低熟油藏一般位于形成期很早、继承性较好同沉积构造或圈闭内。在某些地区，后期（低熟油生成、运移之后）形成圈闭，如果没有先前形成油藏的再分配，则很可能是空的圈闭（图6）。例如，在科威特就发现一个现象，有两个构造紧密相连，中间仅隔一个简单的向斜，而且均存在白垩系产油层，但其中一个构造储量很大，另外一个构造仅发现水层，经过详细的研究发现，赋存油、气资源的圈闭为形成期较早的同沉积构造圈闭（Wilson，1990）。



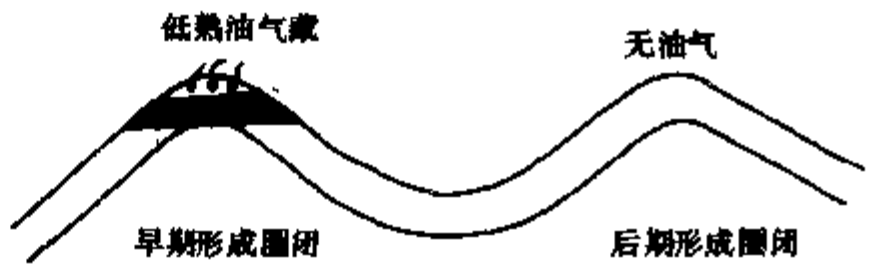


图6　低熟油气赋存在形成期较早同沉积构造模型

低熟油气藏的另外一个显著特征就是具有高孔隙度和高渗透率。这一方面是由于低熟油、气的生成和运移发生在浅埋藏压实作用不剧烈、储层孔渗较好的阶段。另外一个方面，由于低熟油的热演化阶段较

低，并有一定量的有机酸对储层进行溶蚀，而且一旦储层被油、气所聚集，将会抑制储层的进一步成岩作用。这类低熟油藏的分布特征将会进一步影响到石油的开采。以我国的辽河油田重质油为例，经研究发现，辽河油田的重油至少可分为二类：一类为成熟油，经过相对较长距离的运移，后来受生物降解作用的影响，形成重质原油；另外一类为低熟重质原油。低熟重质原油占据圈闭的高孔渗带，可以采用气驱，采油效率较高，而成熟原油进入圈闭后经水洗、生物降解作用，气驱效率较低，甚至难以开采（Lu Songnian *et al.*，1990）。

以上仅是笔者根据几年来的工作，对低熟油含油体系中的几个问题进行的初步剖析，且尚待今后工作进一步深化。另外，有关低熟油研究中还有两个有意义的观点值得重视。一是低熟油的生成和成藏是相当普遍和常见的，即目前石油勘探中发现许多成熟原油可能系低熟油进入储层后进一步熟化而形成。目前的石油勘探证实确有这类油气资源的存在，但对于这类油气资源与源岩成熟后进入油藏形成的成熟原油的重要性区分尚需进一步研究。另外有些学者认为某些低熟油可能系低熟油和成熟原油的混合，或是由于成熟原油排烃经过低熟源岩层并“萃取”了低熟源岩的可溶有机质，造成某些分子地球化学指标较低的假象。但目前国内业已发现的低熟油气资源的地质-地球化学研究表明与这类成因机制无关。

结　论

低熟油含油系统与正常的成熟油含油系统既有一定的共性，又有一定的差异。

（1）低熟油由于仅是有机质生烃的一部分，因而形成低熟油藏要求源岩的有机质丰度较高。

（2）形成低熟油藏要求源岩有一定的沉积环境和生源母质。低熟油的源岩按水介质条件可分为淡水湖相、沼泽相、半咸水-咸水湖相。目前国内发现的低熟油以赋存在半咸水-咸水沉积体系居多。

（3）总体来说，低熟油的排烃较为有利，源岩中存在流体压差仍是低熟油运移的主要动力之一；而且低熟油的运移距离普遍较短。

（4）低熟油的聚集成藏特征为普遍赋存在高孔渗、继承性较好的同沉积构造圈闭中，而且在位置上常常靠近源岩区。

主要参考文献

侯读杰、王铁冠，1993，中国陆相沉积中的低熟油气资源．石油勘探与开发．20(6)．38～45。

侯读杰、林壬子、王培荣，1991．烃源岩排烃的模拟实验研究，新疆石油地质，12(4)．307～315。

黄第藩、李晋超．1987．陆相沉积中的未熟石油及其意义，石油学报．8(1)．1～9。

周光甲等．1990，成油藻对油气生成贡献的研究．第四届全国有机地化会议论文集．武汉：中国地质大学出版社。

Magoon．L．B．，杨瑞召等译．1992，含油气系统研究现状和方法．北京：地质出版社。

Khorasani，G．K．and Michelsen J．K．，1991．Geological and laboratory evidence for early generation of large amounts of liquid hydrocarbon from suberinite and subereous components．Org．Geochem．，17(6)，849～863.

Lu Songnian，He Wei，Huang Haiping，1990．The geochemical characteristics of heavy oil and its recovery in Liaohe basin，China，In：Advances in Organic Geochemistry 1989．Org．Geochem．，16，437～449.

Price，L．C．，1994，Basin richness and source rock disruption——a fundamental relationship，Journal of Petroleum Geology，17(1)，5～38.

Snowdon，L．R．and Powell，T．G．，1982．Immature oil and condensate-modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter，AAPG，66(6)，775～788.

Wilson，H．H．，1990，The case for early generation and accumulation of oil，Journal of Petroleum Geology，13(2)，127～156.

中国陆相沉积中的低熟油气资源

侯读杰　王铁冠

低熟油气是我国的一种重要油气资源，在我国陆相沉积，尤其是东部第三系盆地中较为富集。原油的类型包括重质原油、蜡质原油、正常原油、轻质原油等。低熟油气的总烃馏分中常含有较多的生物标志物，成熟度参数 C_{29} 甾烷20S/(20S+20R)常小于0.4。其生烃组分有树脂体、木栓质体、一些种类藻以及经细菌改造的有机质。本文对低熟油的成因与生烃机制进行了探讨。

低熟油气主要指有机质在早期演化阶段（R_o=0.3%～0.6%），发生低温化学反应形成的液态和气态烃类。

传统的干酪根晚期成油学说认为，干酪根在达到一定的成熟度（R_o>0.5%），即生油岩埋深超过了成油门限深度后，才可能大量生成烃类。然而，随着石油勘探程度的提高，人们发现某些凹陷计算的剩余资源量小于目前已探明的控制储量，出现了资源评价方法上的“危机”（周光甲，1992）。同时还发现了许多浅于生烃门限或在生烃门限附近生成的石油（统称为低熟原油），这说明用干酪根晚期成油学说，已难以概括全部油气生成历史。

一、国内低熟油的研究现状

低熟油气的研究始于60年代末期，首先在加拿大的波喜特—马更些三角洲盆地（Beaufort-Mackenzie Basin）白垩纪—第三纪地层中发现了商业性的环烷基原油、凝析油和天然气。Snowdon 和 Powell（1982）证实这些油气属于低成熟油气。加拿大、美国、澳大利亚、印度尼西亚、西班牙等国相继发现了低熟油气资源。我国低熟油气研究工作主要始于80年代。史继扬（1982）对胜利油田原油的生物标志化合物进行研究，发现原油的甾、萜烷异构化参数较低。傅家谟（1985）报道，江汉盆地广33井原油的成熟度较低，源岩浅于该区的生油门限深度。马万怡（1986）对泌阳凹陷白云岩中产出的低熟原油的特征进行了初步的研究。黄第藩、廖前进（1986，1987）对我国渤海湾盆地济阳坳陷、苏北盆地、南襄盆地、柴达木盆地的低熟原油的特征和成烃机制进行了较为系统的分析研究 周光甲（1986，1989）以济阳坳陷的低熟原油研究为例，对陆相断陷盆地中低熟原油的油藏类型和成因进行了分析和探讨。进行此项研究的还有王屿涛（1989）、黄飞等（1990）、江继纲（1991）、王铁冠等（1992）、李茂芬等（1992）以及廖前进、田克勤等（1992），他们均对低熟原油特征和成因进行了研究。从文献报道来看，低熟油气是我国陆相沉积中的一种重要油气资源。对此进行研究的重要性已日益被人们所认识。

二、低熟油气分布的地质特征

低熟油气在我国陆相地层中分布较广，从东部的渤海湾盆地、江汉盆地、南襄盆地，到

西部的柴达木盆地、准噶尔盆地，均发现了工业性聚集的低成熟油（表1），但以我国东部地区的低熟油气资源较为丰富。这种分布特征与我国东部的大地构造背景有关。从新生代以来，北北东向大的断裂构造控制了我国东部的主要构造格局，形成了众多的断陷湖盆。由于断陷湖盆的发育程度和位置不同，致使各个断陷湖盆在有机质类型、沉积相带、气候、储层物性等诸多方面存在差异，形成了我国东部地区低熟油气类型多、地质分布不均衡的面貌。

表1　中国陆相低熟油分布层位和储层物性表

盆地或坳陷	油田或井号	层位	深度(m)	储层	低熟油类型	资料来源
辽河	高升 牛心坨	Es_3 Es_3	<1 800 2 000±	砂岩 古潜山	稠油 高凝油	李茂芬（1992）
黄骅	沧东—南皮 沧东—大中旺 歧　口 歧　口 板　桥	Ek Es_1、Es_3 Nm、Ng Es_2、Es_3 Es_1	1 400～2 300	砂岩 砂岩	中质原油 重质原油 重质原油 中质原油 中质原油	黄第藩（1927） 廖前进（1992） 于俊利（1992） 王铁冠（1992）
济阳	义和庄 八面河 渤南 孤东、埕东 孤东、埕东	Es_1 Es_1、Es_3、Es_4 Es_1 Ng、Ed Es_1	2 855～2 929 947～1 505 2 800～2 900 1 400～2 750 1 400～2 750	砂岩 砂岩 白云岩 砂岩 生物灰岩	中质原油 重质原油 中质原油 重质原油 重质原油	黄第藩（1987） 洪志华（1989） 周光甲（1986）
东濮	文南	Ed、Es_1			重质原油	黄　飞（1991）
江汉	广华（广33井） 潜深10井	Eq_1 Eq_3	1 829～1 830	泥质灰岩 粗粉砂岩	中质原油	傅家谟（1985） 汪继纲（1991）
泌阳	云2井，云9井 泌103井 安1井	Eh_2 Eh_3 Eh_3	1 913～2 103 1 966～1 972 1 970～1 975	白云岩 白云岩 白云岩	重质原油 重质原油 重质原油	马万怡（1986） 黄第藩（1987）
柴达木	跃参1井 开浅67井	N_1 N_2	2254～2447 3～138	砂岩 砂岩	中质原油 凝析油	黄第藩（1987）
百色	田东	Eb～En	600～1 600	砂岩	中质原油	黄第藩（1987）
准噶尔	乌伦古（伦5井）	J		油砂		王屿涛（1992）
苏北	安2井 苏158井，苏115井 苏88井	Ef_3 Ed Ef	2 932～2 941 2 259～2 715 2 923～3 130	砂岩 砂岩	中质原油 中质原油 中质原油	黄第藩（1987） 包建平（1990）
鄂尔多斯	临深2井	E_3	3 746～3 789		重质原油	陈安定（1982）

从低成熟油气产出的层位来看，主要分布于第三系沉积中，埋藏深度较浅，大多小于3 000m（表1）。烃源岩的埋深大多在该地区的生烃门限深度之上。如广33井低成熟油的源岩深度为1 947～1 957m（R_o=0.52%），该区生油门限深度为2 200m（R_o=0.55%）。虽然也在乌

088946

伦古坳陷伦5井中生界侏罗系发现了低成熟原油（王屿涛，1992），但这种中生代地层所产的低熟油在我国较为罕见。

低熟油气的储层有砂岩、泥质灰岩、白云岩等（表1），但以砂岩居多，且物性相对较好。油层多为自生自储型，运移的距离普遍较短。据卢松年等（1990）对辽河坳陷两种类型重质原油的研究，低熟重质原油常聚集在圈闭的高孔渗带，可以气驱采油；而生物降解的重质原油常发现在低孔渗带，气驱采油难以奏效。在江陵凹陷光明台构造背斜高点钻探潜深10井时，在潜三段发现了低成熟工业油气流，产层为粗质粉砂岩，下伏地层为一套厚泥岩，上下均为封堵性甚好的膏盐夹泥岩，且无断层切割，油源对比和地质分析均证实该层段低成熟原油确属自生自储，且原油的运移距离较短（江继纲，1991）。东濮坳陷文南地区沙一下砂岩被沙一上泥岩、沙一下盐岩和沙二上巨厚的泥膏盐所包围，构成了良好的自生自储型低熟油气藏（黄飞等，1991）。低熟油气藏物性较好的另一个原因是烃类较早地占据了储层的孔隙空间，抑制了埋藏压实和胶结作用，使得早期生成烃类聚集形成的油气藏孔渗较好（Wilson，1990）。

低成熟油气藏的类型主要受构造、沉积相带等地质条件控制。周光甲（1987）把济阳坳陷低熟油气藏分为三类：①分布在凹陷中部，受岩性、断层控制的油气藏；②第三系储层披覆在凸起或古潜山上，受断层、岩性、构造控制的油气藏；③在生油凹陷边缘，主要受岩性控制的油气藏。这几种类型的油气藏在我国东部具有一定的代表性。

低熟油气的存在常与具有低热史的浅盆和有机质成熟度较低的浅层有关。

三、低成熟油气的地球化学特征

我国已发现低熟油气有重质原油、高蜡原油、中质原油、轻质原油和天然气，但以重质原油居多（表1）。重质原油和中质原油[①]的相对密度通常为0.87～0.96（黄第藩，1987），且中质原油相对密度较正常原油大（廖前进等，1986）。但中质低熟原油物性参数（含硫量、凝固点等）与成熟原油并无显著的差别（周光甲，1986）。

1. 原油的组成

与成熟原油相比，低成熟原油饱和烃含量相对较低，为50%—70%，芳烃含量为10%～20%，非烃和沥青质含量相对较高（图1）。各种分子结构参数表明，低成熟原油中脂肪碳与芳香碳之比总是低于成熟原油（杨志琼等，1987）。

2. 饱和烃

低熟原油中正构烷烃的分布从 nC_9～nC_{30}（据目前色谱检测条件），具有奇偶优势（OEP=1.05～1.3）。主峰碳数主要与有机质生源组成有关。一般来说，低成熟原油中甾烷、萜烷等环烷烃化合物的含量比成熟原油中的含量相对较高，这可能是有机质早期演化阶段低温化学反应所致，还与微生物对早期阶段的成烃贡献有关（陈致林等，1989；王铁冠，1992）。

Czochanska（1986）认为具有高的 Ph/nC_{18}（2.37）和低的 Pr/Ph（0.6）是低熟原油的一个重要特征。据廖前进(1986)对我国低熟油的类异戊二烯化合物分布的研究，在 Pr/Ph、Pr/nC_{17}、Ph/nC_{18}三角图上，低熟油的 $Pr/nC_{17}<25\%$，而成熟原油常大于或等于25%。低熟油还可进一步细分为三类：Ⅰ类低熟油，$Pr/Ph>50\%$，$Ph/nC_{18}<25\%$；Ⅱ类低熟油，$Pr/Ph=15\%$～40%，$Ph/nC_{18}=40\%$～70%；Ⅲ类低熟油，$Pr/Ph<10\%$，$Ph/nC_{18}<80\%$（图2）。

① 重质原油：$d_{20}^{4}=0.92$～1.0，API=22.3°～10.0°；中质原油：$d_{20}^{4}=0.87$～0.92，API=31.1°～22.3°；轻质原油：$d_{20}^{4}<0.87$，API>31.1°

低成熟原油的另外一个重要特征，是甾烷的异构化参数较低，在某些低熟原油中常可检测到5β(H)-粪甾烷系列化合物。表2为常见低熟原油的划分标准，但由于各地区成烃门限深度不同，其划分标准有一定差异。

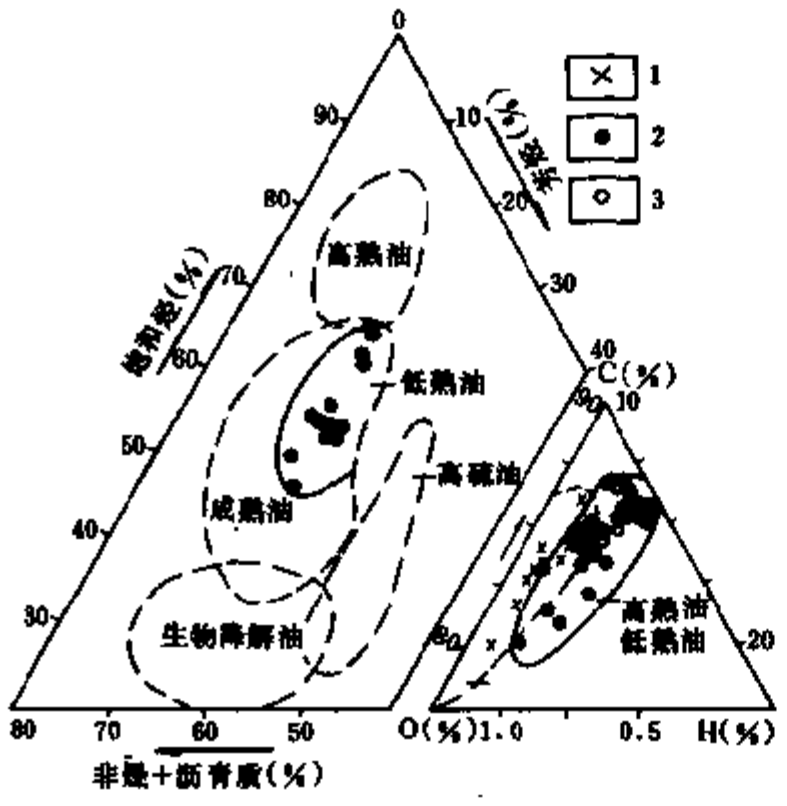


图1　低熟油的族组成分布图
（引自周光甲，1986）
1. 降解油；2. 低熟油；3. 高熟油

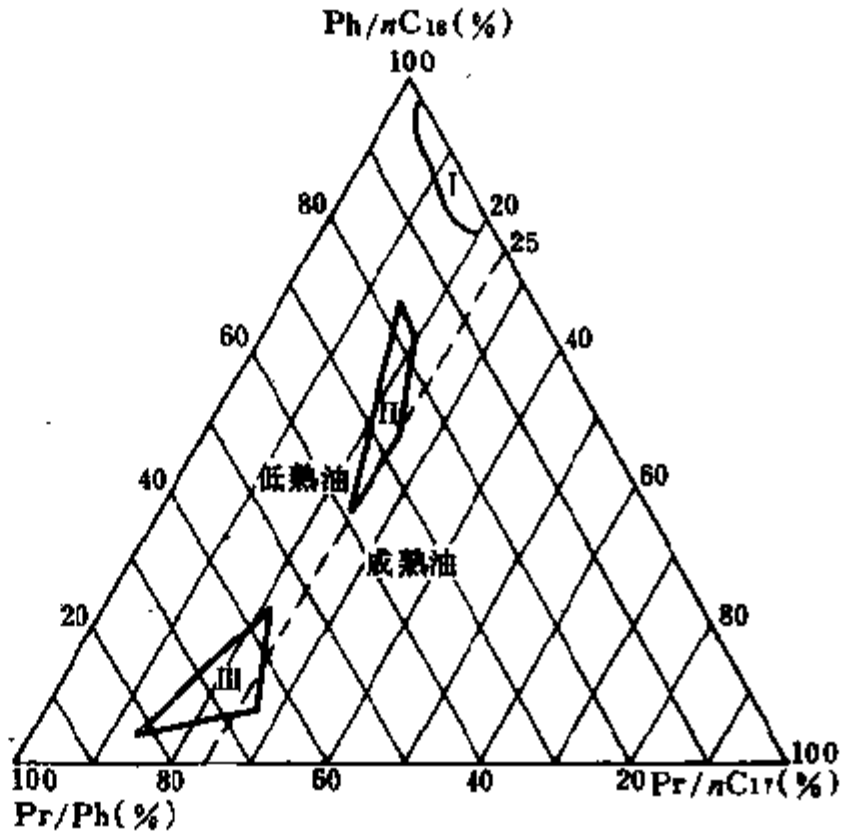


图2　低熟油的 Pr/Ph，Pr/nC_{17}，Ph/nC_{18}三角图

表2　低熟原油的划分标准表

参数 / 类别	$\alpha\alpha\alpha C_{29}$甾烷 S/(S+R)		C_{29}甾烷 $\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta)$		石蜡指数	庚烷值
低成熟	<0.4	<0.35	<0.4	<0.25	<1	<20
成　熟	>0.4	>0.35	≥0.4	>0.25	>1	>20
备　注	黄第藩，1989	周光甲，1987	黄第藩，1989	周光甲，1987	程克明，1985	

3. 芳烃

在低熟原油中常含有较多的六环以上的重质芳烃（周光甲，1986）。与成熟原油相比，在低熟原油中常可检测到相当数量具有生物标记意义的芳烃化合物（图3），如不同芳构化程度的奥利烷、乌散烷、芳构化三环萜类等。而在成熟原油中，这类化合物的含量极低。如板桥凹陷沙一段中部的低熟油中，具有生物标记意义的芳烃化合物可占芳烃馏分的20%左右，而沙三段成熟原油中该类化合物小于6%（王铁冠等，1992）。

4. 卟啉

高熟油中很难检测到卟啉化合物，而在低熟原油中常可检测到卟啉。如在潜江凹陷东北斜坡渔薪地区，渔1井油浸泥岩中低熟油富含镍卟啉，达87.74×10^{-6}；光明台构造潜深10井低熟油中镍卟啉可达152×10^{-6}（江继纲，1991）。

5. 低熟油的类别

洪志华（1992）发现济阳凹陷低熟油的共同特征是：具有植烷优势，饱/芳值低，甾烷分

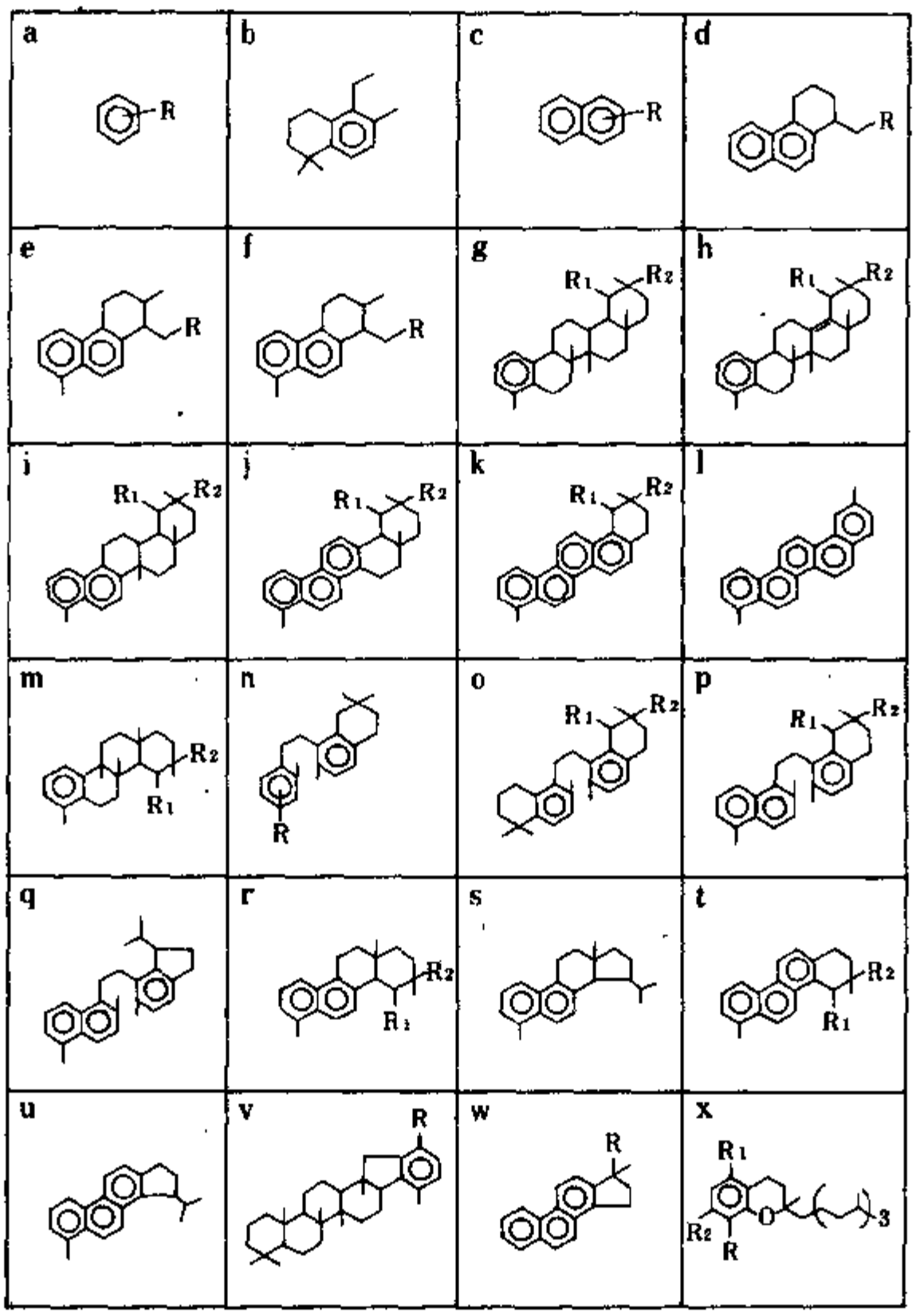


图3　板桥地区低熟油和烃源岩中的芳烃生物标志化合物

布以C_{27}甾烷占优势，且异构化参数值较低。根据原油的物性又可细分为三大类：①低密度、低粘度，γ-蜡烷/C_{30}藿烷较高原油；②高密度、高粘度，γ-蜡烷/$\alpha\beta C_{30}$藿烷很高，且C_{35}藿烷>C_{34}藿烷原油；③高密度、高粘度、γ-蜡烷/$\alpha\beta C_{30}$藿烷较低，C_{35}藿烷>C_{34}藿烷原油。

廖前进、田克勤等（1992）将黄骅坳陷低熟原油分为四类：①低成熟重质油，甾烷分布为对称的“V”字型，C_{27}甾烷≈C_{29}甾烷；②低成熟高含蜡原油，甾烷分布为“J”字型，以C_{29}甾烷为主；③低成熟中质原油，甾烷分布为“人”字型；④低成熟轻质油，甾烷分布为不对称的“V”字型。不同类型低熟油的物性和甾烷分布的差异，可能与它们的生源组成不同有关。

四、低熟原油的成烃机制

目前对低熟油的成因和成烃机制，主要有如下几种观点。

1. 树脂体是早期成烃的一种有机母质

Snowdon (1980) 对 Beaufort-Mackenzie 盆地的低成熟原油和凝析油进行研究，认为沉积物中的树脂体是其主要来源，源岩的演化程度为 R_o=0.4%～0.6%。主要依据有：①在油和抽提物中均检测到未分辨异构/环烷二萜类“鼓包”；②抽提物中某些高丰度二萜类化合物，在结构上相似于树脂酸；③热失重分析表明纯的树脂体与干酪根在低温条件下出现相似的生成物；④纯的树脂体 Py-GC 表明树脂可产生丰富的低分子量化合物；⑤原油为陆源、低蜡、成熟度较低并存在原油的稳定同位素等。

笔者对树脂体的化学结构进行研究时发现，树脂体主要是由挥发性和非挥发性的萜类馏分组成，挥发性的馏分主要为倍半萜、二萜烯类，常不易保存；而非挥发性的成分主要由不饱和的二萜烯酸、醇、醛或三萜烯、酸类组成（王铁冠等，1990）。树脂体的化合物组成又因植物的种类或植物的部位不同而有所差异。总的来说，树脂体分子结构和聚合程度较低，热解成烃的活化能比干酪根低，可以在早期较温和的条件下发生低温化学反应生成烃类 (Lane 和 Jackson, 1980; Snowdon 和 Powell, 1982)。但 Lewan 和 Willams (1987) 及 Hwang 和 Treeman (1988) 根据有水裂解资料，提出树脂体在早期阶段不可能生成大量的烃类。

2. 木栓质体对早期成烃贡献不容忽视

本栓质体在陆源或混合来源的有机质中含量较高，可以在 R_o=0.35%～0.6%之间大量生烃，因而有可能成为一种重要的早期生烃组分 (Khavari Khorasani 等, 1991)。在 R_o>0.6%时，它常因在镜下难以辨认而被忽视。对现代木栓研究发现，树皮易于机械降解为大量无定形有机质，并以分散形式存在，或与壳屑体、基质镜质体结合。Khorasani 等 (1987) 对 Walloon 煤矿中未成熟等阶煤研究发现，煤中的 S_1/C_{org} 与类脂体中木栓质体和萜烯类树脂体所占的百分比具有良好的相关关系（图 4）。这说明这两种显微组分对早期生烃起着重要作用。含水裂解资料也同样证实木栓质体可以在早期阶段生成大量的液态烃类。这种木栓质体生成的低熟油富含正构烷烃，为蜡质原油。但与角质体形成的蜡质原油相比，蜡质含量相对较低。

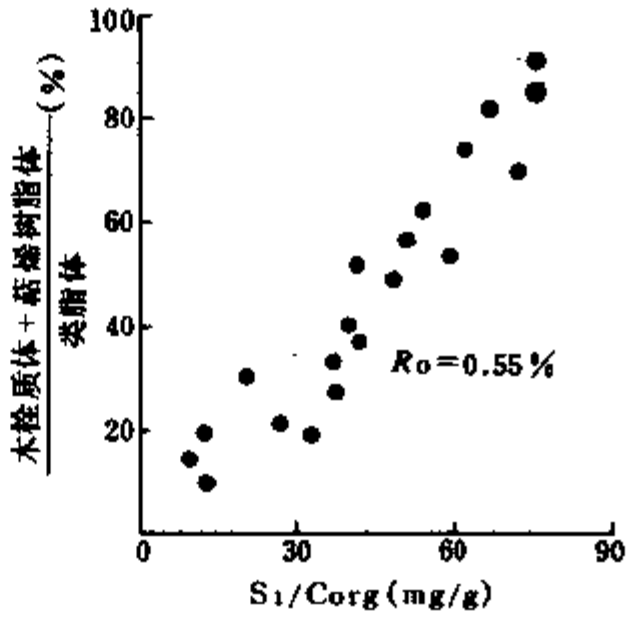


图 4　Walloon 煤矿中等阶的未熟煤 S_1/C_{org} 与类脂体中木栓质体与萜烯类树脂体的关系图

(据 Khavari Khorasani *et al.*, 1987)

3. 某些种属藻类组分可以早期生烃

据报道，某些藻类经过光合作用在体内可合成一些烃类，如停滞期生态从粒藻中含石油烃类可高达75% (Hillen *et al.*, 1979)，从而对低熟油气的生成做出贡献（周光甲，1990，1992）。陈致林等 (1992) 对美国淡水湖相丛粒藻和我国云南抚仙湖藻的热解实验结果表明：丛粒藻在低温 (170℃) 热解阶段可生成大量的可溶有机物。按烃类组成可细分为两种：含有丛粒藻烯 B 种成烃温底低，生油潜力大；含有直链烯烃的 A 种成烃潜力次于 B 种。吴庆余 (1992) 应用细胞培养技术对小球藻研究发现，绿色的自养藻细胞转化为异养生长细胞，使得藻细胞变黄，叶绿素消失，细胞中油脂类化合物大大增加，对于早期成烃是有利的。宋一涛等 (1992) 在对颗石藻的研究中发现，现代颗石藻低温热解产生的氯仿沥青 A 可达16%。这是由于颗石藻一般具有两个叶绿体，主要的色素有叶绿素、β-胡萝卜素，光合作用的产物为金藻昆

布糖和脂油滴，富含类脂化合物（郑重等，1984），因而易于早期生烃。油源对比表明，孤东油田的沙一段、沙三段低熟原油，亦来自含颗石藻的沙一段烃源岩，这预示着颗石藻也是一种重要的早期成烃组分。

4. 微生物对有机质改造有利于烃类的早期生成

经微生物改造的陆源有机质和微生物本身也可以成为低熟原油的重要成油母质。据澳大利亚科学院模拟实验，以藻类为原料，微生物可在25～80 C之间生成石油。某些藻类经微生物改造为无定形也有利于烃类的早期生成。如在江苏苏北盆地金湖凹陷和高邮凹陷的Ef_2段生油岩中发现以藻类为先质的无定形有机质，在R_o=0.38%即可早期生烃（常鸣等，1992）。笔者在板桥地区沙一段低熟原油和烃源岩中均检测到高等植物生源细菌改造的标记（如脱-A-陆源三萜类、芳构化8，14-断三萜烷）和细菌类标志物（如异构、反异构系列，不规则类异戊二烯化合物、藿烷等）。这说明微生物不仅在对陆源有机质改造过程中提高了有机质腐泥化程度，而且微生物本身直接提供了生烃母质，有利于烃类的早期生成。同时，在该地区烃源岩中，有机质丰度高、微生物生源总量高的岩石均出现了异常高含量的矿物沥青基质，亦为微生物对早期成烃有贡献提供了佐证。

5. 盐湖相、强还原环境是某些低熟油形成的重要条件

盐湖相强还原环境有利于有机质的早期保存和早期转化（傅家谟，1985；黄第藩等，1987；江继纲，1991）。在碳酸盐和硫酸盐沉积阶段，水介质呈碱性，在无机盐类的催化和触媒的作用下，类脂化合物易水解或化学分解为相应的醇和脂肪酸，进一步还原生成烃类。蛋白质和碳水化合物经酯化分解还原也可以生成烃类（吴德云等，1989）。这种咸水或半咸水环境源岩形成的低熟油在我国比较普遍。

6. 低熟油是沥青质在低温演化阶段形成的

秦匡宗（1987）提出在干酪根的热降解生油前，常热解聚形成产率很高的解聚沥青。解聚沥青主要是凝胶型，如岩石中存在着吸附力强的粘土矿物及沥青质，以及非烃，且芳香度与极性比较小，则可以转化为溶胶型沥青，形成低芳碳率的高蜡原油。黄第藩（1987）认为在成岩作用阶段，某些组分可选择性富集，如树脂体、角质部分藻菌碎屑的类脂成分。这些组分可构成“原生沥青”。由于它们含有较多杂原子，键力较弱，可进一步演化成烃。David（1992）对Monterey 干酪根早期生烃研究发现，富硫干酪根易于生成原生沥青，因为C—S 键较之C—C键易于断裂，早期生成石油是由沥青质生成，而不是由干酪根直接生成的。

7. 游离有机质对低熟油形成起到一定的作用

北京大学关平等（1992年）发现辽河坳陷泥岩中普遍存在着小于20Å的微孔，比表面较大，有机酸、醇等游离有机质可在成岩作用早期进入泥岩微孔而被催化，从而形成低成熟原油。

值得注意的是，目前有些研究者根据对非烃的研究，提出某些低熟油是下伏成熟地层的干酪根经热降解生成烃类，在运移过程中，“萃取”浅层可溶有机质，使得原油呈现出低成熟的假象（Larter 教授1992年来华讲学）。这种混源油在低熟油研究中是应该注意的。

总之，低熟油气的出现，扩大了油气的勘探领域，增加了油气的后备储量。当前急需要解决的是低熟油的成因机制、运移、聚集条件及其与成熟油藏的关系等问题，以及研制出一套低熟油气的勘探方法。

主要参考文献

傅家谟，1985，'膏盐沉积盆地形成的未成熟石油，石油与天然气地质，6(2)，150～158。

黄第藩、李晋超．1987，陆相沉积中的未熟石油及其意义，石油学报．8(1)，1～9。

廖前进、黄第藩等，1986，我国陆相地层中未成熟、低成熟油地球化学特征研究，兰州生物气体地球化学开放实验室研究年报．34～61。

秦匡宗．1987．干酪根的热解聚与未熟石油的形成．有机地化论文集．北京：地质出版社．159～167。

史继扬．1982．胜利油田原油和生油岩中生物标志化合物及其应用，地球化学，1，4～20。

周光甲．陆相块断盆地中低熟原油．有机地化论文集．1987．北京：地质出版社．27～37。

Bazhenova．O. K. *et al.*，1990，Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial-algae organic matter: In: Advances in Organic Geochemistry 1989，Org. Geochem.，16．307～311.

Khorasani，G. K. *et al.*，1991，Geological and laboratory evidence for early generation of large amounts of liquid hydrocarbons from suberinite and subereous components. Org. Geochem.，17．840～863.

Snowdon，L. R. *et al.*，1982，Immature oil and condensate-modification of hydrocarbon generation model for the terrestrial organic matter. AAPG，66 (6)．775～788.

Wilson．H. H.，1990．The case for early generation and accumulation of oil．Journal of Petroleum Geology，13 (2)，127～156.

低熟油的富硫大分子早期降解生烃机制

侯读杰　王铁冠　钟宁宁　黄光辉　张林晔　陈致林

以临清坳陷德州凹陷德南洼陷低熟原油和烃源岩研究及江汉盆地部分研究成果为例，着重探讨半咸水-咸水沉积体系富硫大分子的早期降解低熟油形成机制。研究结果揭示德南洼陷和江汉盆地的低熟源岩以藻类微生物生源为主，原油和源岩的芳烃馏分均含有丰富的含硫化合物，同时，它们对应的可溶有机质族组成具有非烃和沥青质含量高的特征。依据源岩的非烃演化、干酪根 S/C 和芳烃中含硫化合物的丰度与有机质转化率的关系，笔者对硫与烃类的生成关系进行初步探讨，并依据对临清坳陷源岩的研究建立了富硫大分子的早期降解生烃模式。

低熟油气是近些年来引起我国石油勘探工作者重视的一类非常规油气资源。对于低熟油气的勘探，同时有着有利和不利的方面：由于低熟油气往往形成于浅层成浅盆，对于钻井井深要求不高；但是低熟油气较之于正常成熟阶段形成有着更为严格的母质要求和形成条件，即低熟油气资源并非存在于所有的浅层和浅盆，增加了勘探的难度。目前，综合国内外对低熟油气的成因和形成机制研究主要有以下几种观点：①某些特殊藻类生烃母质如颗石藻、丛粒藻等可以在较低有机质演化阶段生成烃类（周光甲等，1990）；②某些特殊煤系地层显微组分如木栓质体、树脂体可以早期生烃（Snowdon *et al.*，1982；Khorasani *et al.*，1991）；③藻类类脂物和高等植物的蜡质在早期演化阶段，未发生明显聚合，在低温化学反应阶段转化成烃（王铁冠等，1992）；④陆源有机质经过一定程度的细菌改造，有利于早期生烃（王铁冠等，1992）；⑤半咸水-咸水沉积体系富硫大分子（非烃、沥青质、干酪根）由于存在着 S—S 和 S—C 键，较之 C—C 键能低，因而可以在较早的演化阶段生成烃类（Orr *et al.*，1986；Hofmann *et al.*，1991）。对于大多数的低熟油气资源的成因可能有一种或多种。在我国发现的低熟油气资源大多赋存在半咸水-咸水沉积体系，本研究将以临清坳陷德南洼陷半咸水沉积和江汉盆地盐湖相沉积为例，探讨富硫大分子的早期降解生烃的低熟油成因机制。

一、地质背景

德南洼陷位于临清坳陷德州凹陷东北部，面积约310 km^2，是一主要受边界断层控制的“地堑”型洼陷。早第三纪是德南洼陷的主要发育期。从孔三段到沙四段早期，构造运动较弱，盆地收缩，气候干旱，主要沉积了滨浅湖相。沙四段晚期到沙三段早期，本区断陷活动强烈，气候变为温暖多雨，沉积了较厚的半深湖-深湖相泥岩，成为德南洼陷重要的源岩。同时，在洼陷的北东方向有一定的陆源输入。钻井揭示在沙四段存在着生物灰岩、白云岩及膏盐层，说明当时水介质较咸。进入沙二早期，气候更趋干旱，构造运动平稳，在洼陷中心以滨浅湖相为主。沙二段末期到沙一段，构造运动再次加剧，气候再次变为温暖潮湿，沉积了一套半深湖-浅湖

相的暗色泥岩，成为本区的另外一套低熟油生油层系。

江汉盆地系燕山运动后发育起来的中新生代含油盆地，面积约28 000 km^2，沉积了巨厚的白垩系—第三系地层，以下第三系沉积最为发育，特别是潜江组沉积了大量的岩盐，是我国发现的最大的下第三系盐湖盆地。古新世的气候为亚热带干旱气候，沉积了一套以红色泥膏及岩盐为主的沉积物；始新世早期气候变得较潮湿，湖水开始淡化，沉积了泥岩和泥膏盐。始新世晚期到渐新世，这时，潜北大断裂活动，潜江凹陷下陷，沉积了厚层含膏泥岩，成为江汉盆地重要的低熟源岩层。

二、低熟油的生烃母质剖析

1. 烃源岩的显微组分组成

德南洼陷沙河街组不同层段的烃源岩显微组分组成如图1所示。由该图可以看出，沙三段和沙四段源岩以腐泥组为主，且具有显微组分总量高的特征。沙一段源岩虽则以腐泥组为主，但有“形态”显微组分含量较低。值得注意的是，整个德南洼陷沙河街组源岩的矿物沥青基质含量较高，且矿物沥青基质的荧光强度随成熟度升高而降低，表征了矿物沥青基质的原生性，而且矿物沥青基质的含量与藻类体成正相关，说明矿物沥青基质可能是由藻类改造形成的无定形有机物质的一种赋存形式。

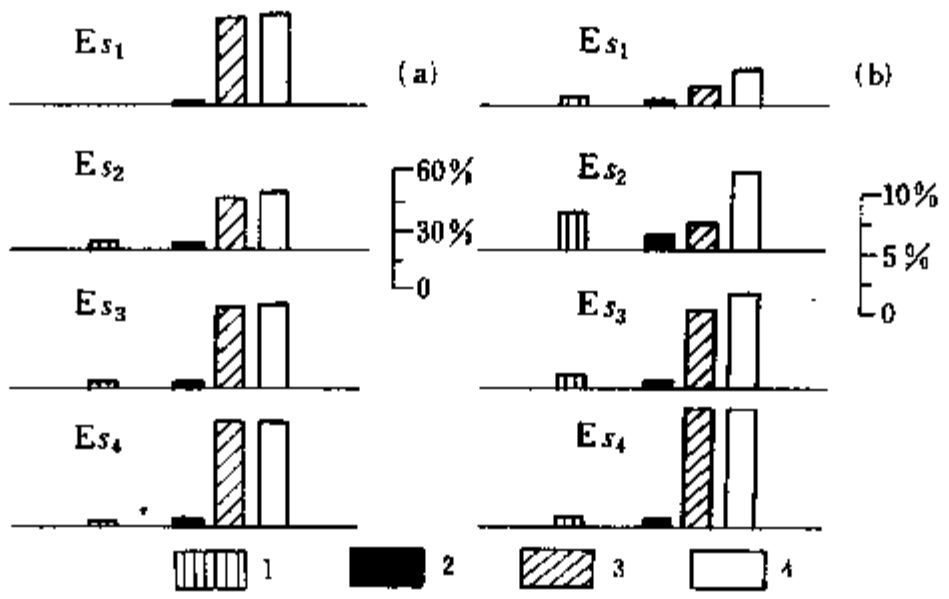


图1　德南洼陷沙河街组各层段泥岩的全岩显微组分分布直方图

(a) 包括矿物沥青基质显微组分含量；(b) 不包括矿物沥青基质显微组分含量

1. 镜质组；2. 壳质组；3. 腐泥组；4. 显微组分总量

同时，根据干酪根透射光镜鉴，干酪根碳、氢、氧元素组成，干酪根碳同位素组成，岩石热解资料结果均表明，德南洼陷沙河街组各层段有机质的类型很好，约为Ⅰ—Ⅱ$_1$型干酪根，且多数样品的“腐泥组＋壳质组”含量大于95%。

江汉盆地潜江组的源岩有机质类型以混合型为主，据对48口井95个潜江组源岩样品的镜鉴结果统计，腐泥型占37.9%，腐植—腐泥型占49.5%[①]（江继纲，1991）。源岩中富含藻类，生源组成以藻类等微生物生源为特色。潜江组生油岩是在厌氧、沉积速率快、粘土矿物含量低（特别是铁）条件下，有较多无机硫参与有机质成岩反应，形成富硫的干酪根或高含硫的非烃、沥青质大分子。

① 江继纲，1991．潜江凹陷潜江组未熟生油岩研究，江汉石油科技．1 (1)．26～39

2. 低熟原油与烃源岩的可溶组分组成

德南洼陷在德1井沙四段发现工业性低熟油流，并在沙一段发现油显示。沙四段原油的族组成具有饱和烃含量高（68.9%）、饱/芳高（5.3）和非烃/沥青质高（9.6）的特征，这同时反映了德南洼陷沙四段原油生烃母质类型较好及原油未成熟—低成熟性的特征。原油的饱和

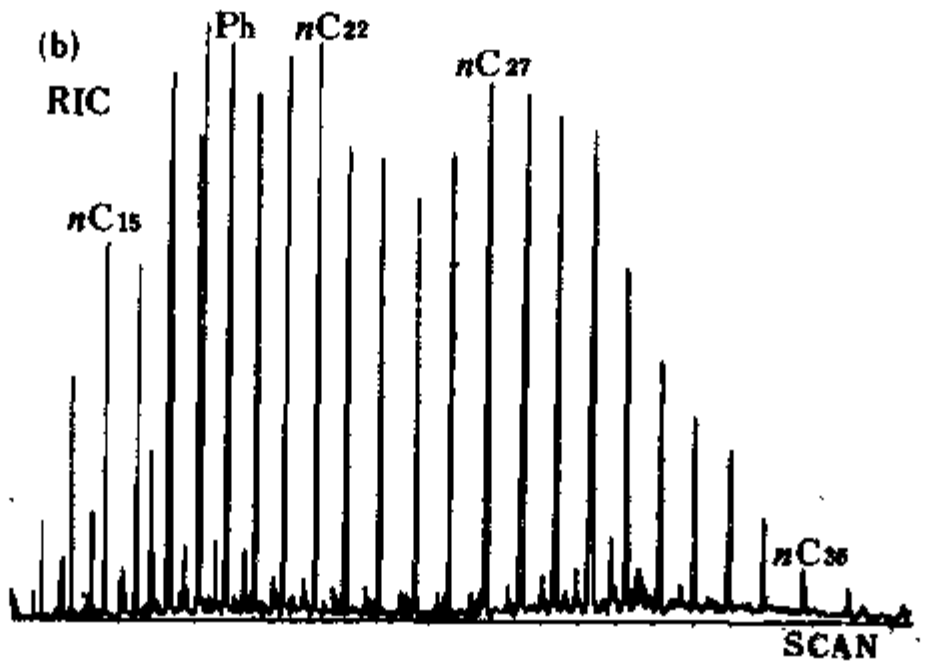


图2　德1井沙四段原油饱和烃馏分的总离子流图

烃以正构烷烃为主（图2）。正构烷烃为典型的双峰态分布，主峰碳为 nC_{19}，次主峰（后峰）为 nC_{27}，在 nC_{25}和 nC_{26}形成低谷，表明原油的双重生源输入特征。C_{15}～C_{21}正烷烃具有较强的偶碳优势，OEP 为0.34，表征菌藻类生源有机质的贡献；而 C_{23}～C_{33}正烷烃表现为奇碳优势，CPI 为2.22，为高等植物蜡质生源的输入特征。原油的芳烃馏分中以芳香甾萜类和含硫化合物为主

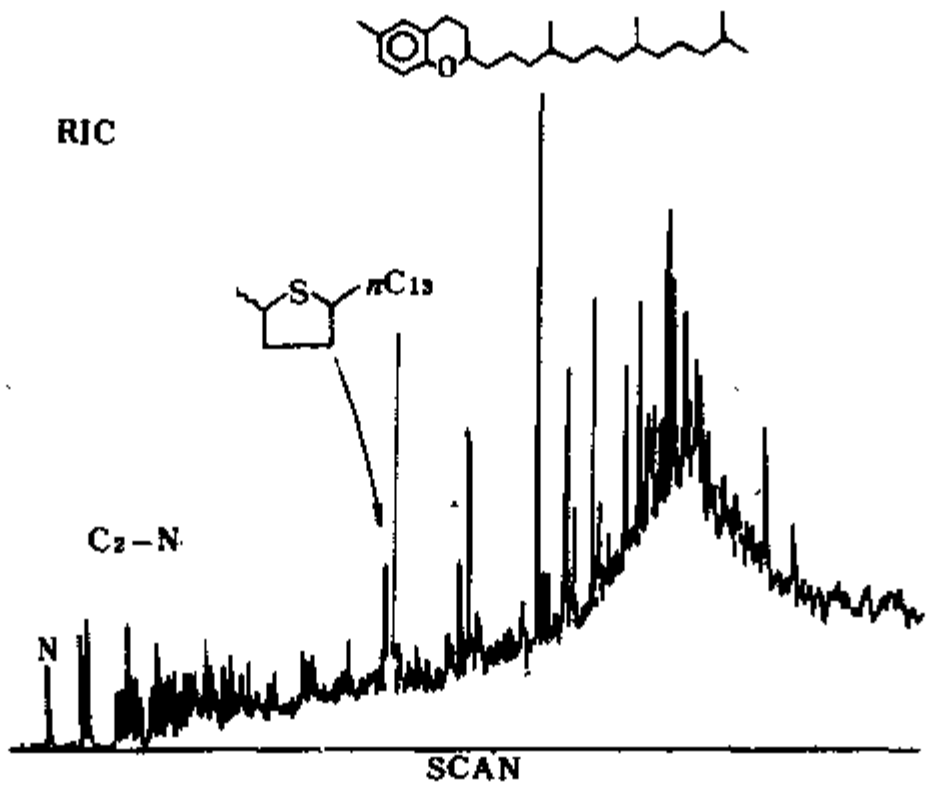


图3　德1井沙四段原油芳烃馏分的总离子流图

要成分，占整个芳烃组成的82.2%。萘、菲等常规系列的多环芳烃占16.2%（图3），最为引人注目的是，原油中含有相当量的含硫化合物，包括 C_{18}～C_{32}长链烷基四氢化噻吩、噻烷系列；C_{19}～C_{25}长链烷基噻吩；C_{10}～C_{29}苯并噻吩系列等。它们占整个芳烃组成的20.2%，以长链烷基四氢化噻吩（8.7%）和长链烷基噻烷（3.3%）系列、苯并噻吩系列（7.0%）为主，长链烷

基噻吩系列（1.1%）和二苯并噻吩系列（0.1%）含量较低。这些特征均表明德南洼陷低熟原油存在着丰富的硫，并预示着硫对于该区低熟原油的形成起到相当重要的作用。

德南洼陷原油的甾烷、萜烷的分布同样可以提供有关低熟原油的成因信息。德1井原油饱和烃馏分中甾烷的含量占1.0%，其甾烷分布有如下特点，甾烷以C_{27}～C_{29}规则甾烷为主，并

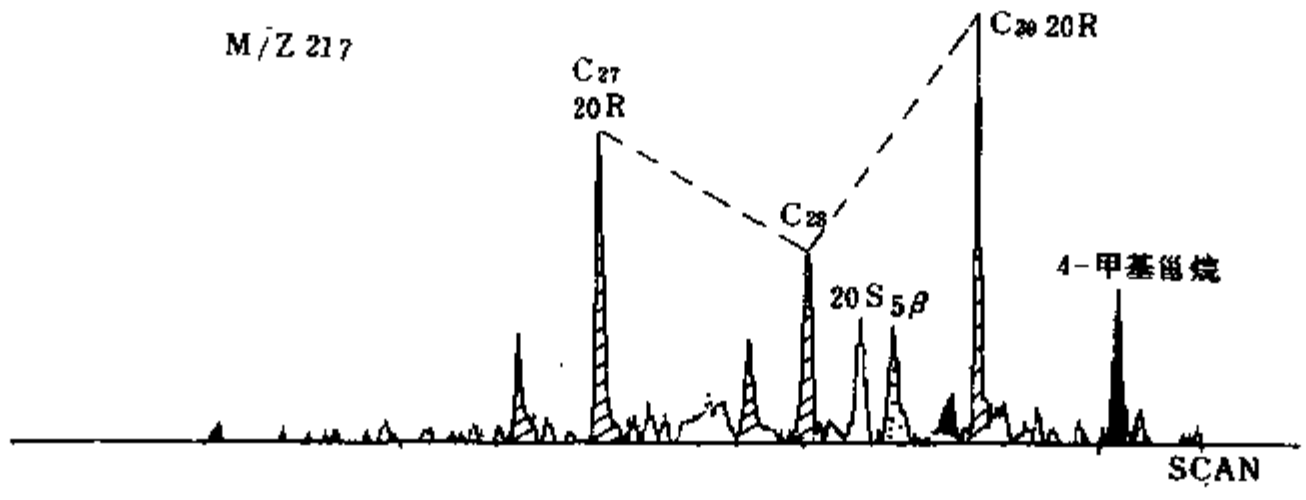


图4　德1井沙四段原油甾烷分布图

呈$C_{29}>C_{27}>C_{28}$甾烷的“V”字型分布（图4）。C_{29}甾烷异构体比值20S/(20S+20R)仅为0.26，并含有5β(H)-C_{29}粪甾烷，说明原油形成于较低的温度条件，同时原油萜烷分布中有相当量的伽马蜡烷，说明其源岩形成于水介质适度咸化的环境。同时，原油中存在一定量的4-甲基甾烷和甲藻甾烷，表明藻类有机质对低熟油的形成起到一定的作用。

德南洼陷沙四段源岩可溶组分组成与原油相似，经计算出的可溶组分生源构成以微生物生源为主，微生物/高等植物生源为1.2～2.0。

江汉盆地潜江组高硫低熟原油虽然与德南洼陷低熟原油有一定的差异，但其总体特征相似。如非烃、沥青质含量高（>60%），含硫量高，烷烃分布具有高植烷优势（彭平安等，1989）。尤其是低熟原油芳烃组成以丰富的烷基噻吩、四氢化噻吩系列化合物为特色，烷基噻吩系列构成了芳烃总离子流图的最强峰(图5)。同样表明低熟原油的形成与富硫大分子早期降解生烃机制有关。

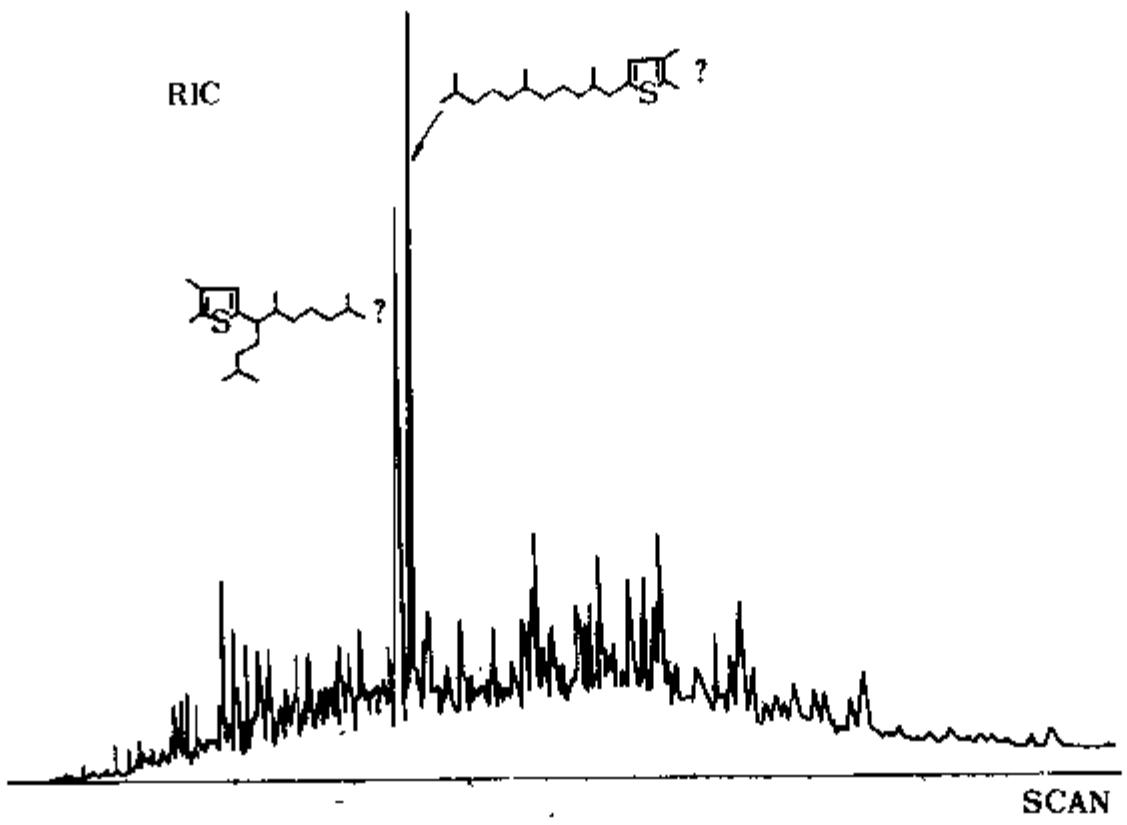


图5　江汉盆地潜二段610～658 m 高硫原油的芳烃总离子流图（盛国英等，198

三、富硫大分子与烃类的生成

1. 烃源岩非烃组分的演化

在德南洼陷烃源岩和低熟油的可溶有机质组成中，非烃含量普遍较高（29%～52%），在个别富硫样品中(如某些富含含硫化合物的样品)，还有较高含量的沥青质，可占全馏分的20%以上。这些大分子主要来源于生物类脂物，它们是以C—S等复杂的桥链体系聚合成程度较低的有机质。从沙一段到沙四段，烃源岩可溶组分中非烃和沥青质含量减少，饱和烃含量增加，反映出这种杂原子成分的演化特征。此外，根据对非烃的荧光性研究表明，随成熟度增加，非烃的荧光性在R_o=0.5%～0.6%时发生明显红移，这说明非烃在演化过程中同样进一步转化，形成其他可溶烃类，另外一方面，非烃自身缩聚。

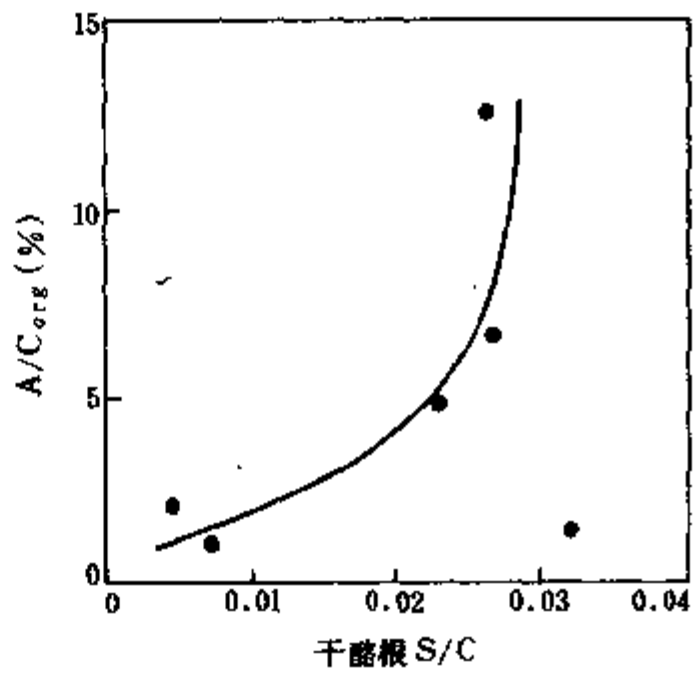


图6 德南洼陷烃源岩中干酪根S/C与可溶有机质的转化率关系图

2. 干酪根中S/C与可溶有机质的转化率

干酪根中的S/C从一个侧面可以反映有机质的富硫程度。虽然目前对于干酪根中硫的赋存状态尚不完全清楚，但可以肯定的是，一部分有机质以C—S键相连，另外，也有些含硫官能团造成S—C、C—C键能的降低，利于烃类的早期生成。德南洼陷的研究表明，干酪根中S/C与可溶有机质转化率存在着明显的正相关关系，即在干酪根S/C为0.02时，有机质转化率急剧增加（图6)。虽然影响有机质的转化率的因素很多，如生源母质的类型、有机质成熟度等，但是这种干酪根中S/C与有机质转化率的相关关系表明，硫的存在和适度的含量对于烃类的生成和转化是有利的。

3. 芳烃馏分中的含硫化合物含量与可溶有机质转化率的关系

芳烃馏分中的含硫化合物含量从源岩的可溶有机质组成的方面反映源岩母质的富硫程度。图7为德南洼陷芳烃馏分中的含硫化合物含量与有机碳、氯仿沥青A含量、总烃含量及氯仿沥青 转化率和总烃转化率关系图。含硫化合物含量高的样品，源岩的氯仿沥青含量、总烃含量及氯仿沥青转化率和总烃转化率明显较高。唯一的例外就是8号样品，可能由于源岩的成熟度相对较高（R_o=0.58%)，从而造成含硫化合物含量的降低，有机质的转化率也相应地升高。综上所述，源岩可溶有机质芳烃馏分的富硫程度同样与有机质的保存和烃类的生成密切相关。芳烃馏分中的硫含量增加，造成有机质的转化率升高，预示着硫对于源岩低成熟阶段的成烃是有利的。

4. 江汉盆地高硫原油的深度分布

据彭平安等研究，江汉盆地低熟原油具有“三高”的特征，非烃、沥青质含量高，且含硫量也很高。其中，硫不仅分布在非烃、沥青质中，芳烃中也富含硫。原油含硫量与深度分布有一定的规律性(图8)。高硫原油主要产出于门限以上的深度，特别是1 300 m以上的深度。这一方面说明高硫原油是一种常见低熟原油；另一方面也揭示硫对于低熟原油形成的作用，即在低熟阶段，硫优先断裂，而富含于所生成的烃类。随成熟度的升高，生成烃类的含硫量降低(图8)。

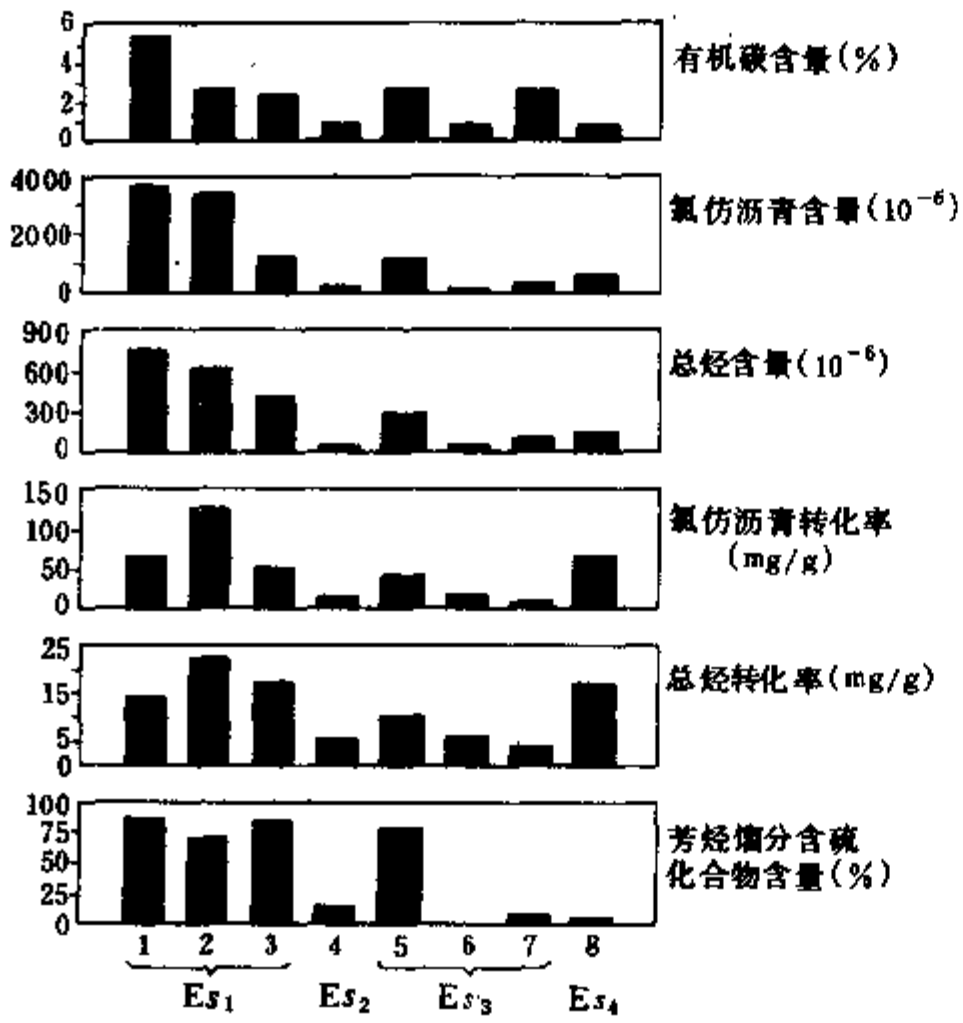


图7 德南洼陷源岩芳烃馏分中的含硫化合物含量与有机质丰度和转化率关系图

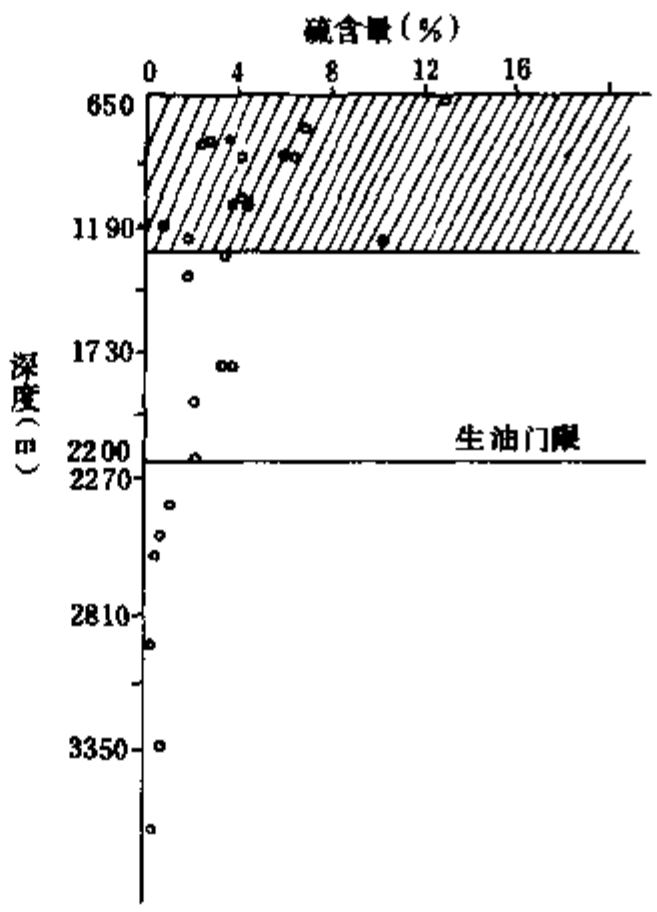


图8 江汉盆地原油的硫含量与其产出的深度分布（据彭平安等，1989）

四、富硫大分子的生烃机制与模式

1. 生烃机制

烃源岩中有机硫主要存在于可溶有机质的轻—中等重馏分（即芳烃馏分）和重质馏分（非烃、沥青质）及干酪根中（Sinninghe Damste *et al.*，1989）。这些富硫大分子中，不同原子键间的键能有明显的差异，S—S 键平均键能约为250 kJ/mol，S—C 键约为275 kJ/mol，而 C—C 键则为350 kJ/mol，因此，在早期低温阶段，只能使 S—S，S—C 键断裂，形成高硫含量的低熟油。

据研究，生物体中并不富集硫和含硫化合物，富硫大分子的形成一般归结于成岩作用阶段无机硫类与有机分子的加成反应。当沉积盆地的水体咸化到一定程度，沉积物中的硫酸盐还原菌提供一定数量的无机硫（H_2S 或 S^{-2}）与具有两个双键的链烯烃分子起加成反应，形成大量的硫化物，进入大分子有机质。这类硫化物主要是由细菌、藻类和高等植物生源的不饱和羧酸、烯醇和醇等与硫加成形成的（Sinninghe Damste and de Icevw，1990）。

德南洼陷低熟烃源岩芳烃馏分中富含长链烷基噻吩、长链烷基四氢化噻吩和长链烷基噻烷类含硫化合物，而且非烃和沥青质含量也较高，同时，干酪根的 S/C 亦很高，说明在德南洼陷源岩中富含富硫大分子。Sinninghe Damste 和 Eglinton（1989）对富含硫化物的原油、源岩可溶有机质的沥青质、Ⅱ-S 型干酪根的 Py-GC 分析表明，在热解温度358 C时即可形成相当数量低分子量含硫化合物。这说明含硫大分子在低温、早期演化阶段即可参与生烃。德南洼陷非烃馏分荧光性变化的特征、可溶有机质与干酪根 S/C 原子比正相关关系及含硫化合物与有机质丰度和转化率对应关系的实事，以及江汉盆地高硫原油的分布特征，均说明富硫大分

子在早期降解，对低熟油的形成起到重要的作用。

2. 生烃模式

以临清坳陷东部第三系烃源岩为例，建立的生烃模式如图9所示。源岩的生烃作用可分为两个阶段：富硫大分子早期降解生烃阶段；成熟油生成阶段。以下着重分析一下富硫大分子早期降解生烃阶段的特征。

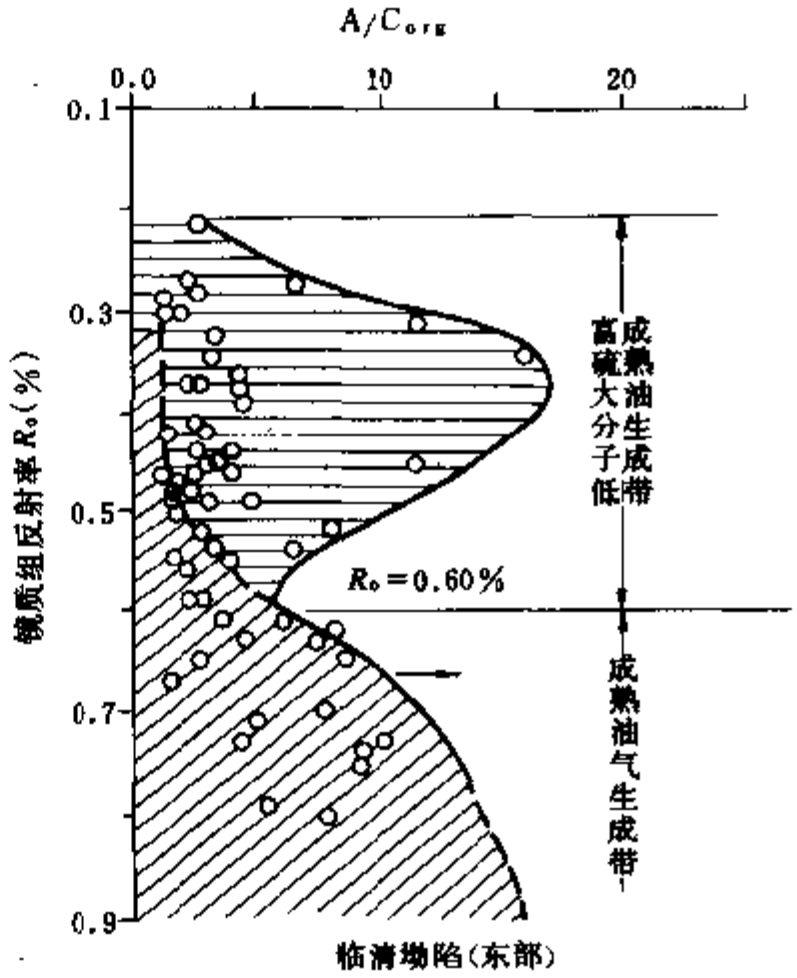


图9 临清坳陷东部沙河街组烃源岩的生烃模式

从演化阶段来看，富硫大分子早期降解生烃阶段 R_o 值的分布范围为0.21%～0.6%，生油的高峰位于 R_o=0.35%～0.40%左右。主要以德南沙一段泥岩为代表。有机质生源构成以菌藻类微生物生源与高等植物混合生源为特征，生成的烃类物质富含非烃等杂原子化合物，而且芳烃馏分中具有丰富含硫化合物。这种在富硫可溶有机质非烃和沥青质含量特征是很常见的（Sinninghe Damste *et al.*，1989；彭平安等，1989）。这些非烃和沥青质可能直接来源于无机硫与未饱和的官能团类脂物的反应，即在半咸水-咸水环境，由于水体的密度分层常导致在沉积界面的厌氧还原环境，在这种环境，有机质的活性较高，而铁的含量较低。因此，由硫酸盐还原菌产生的 H_2S 与浮游植物、细菌等合成生物类脂物反应形成含硫化合物。在德南洼陷低熟阶段形成的烃类，即由生物类脂物、特别是一些藻类类脂物、脱官能团形成的游离烃类。德南洼陷沙三段和沙四段源岩仍以菌藻类微生物生源和高等值物混合生源为特征，与沙一段及部分沙三段成熟度极低源岩相比，其低分子量含硫化合物含量急剧降低，非烃和沥青质含量逐渐降低，反映了含硫化合物的热不稳定性。油源对比结果表明，德1井原油即主要由沙四段和沙三段烃源岩所生成，它们可能是由源岩中存在的富硫大分子，如沥青质、非烃、干酪根等，在低温、早期演化阶段，形成烃类、运移、聚集成为低熟油气资源。

五、结　论

（1）半咸水-咸水沉积体系中存在富硫大分子往往在源岩芳烃中富含含硫化合物，并具有较高含量的非烃、沥青质，并存在着富硫干酪根。源岩的生源构成仍以藻类微生物生源为主或含有一定陆源输入的混合生源。

（2）根据源岩非烃演化、干酪根 C/S 与有机质转化率的关系、芳烃中含硫化合物丰度及其源岩丰度与有机质转化率关系、高硫原油的分布特征，均表明硫的存在有利于烃类的早期生成，且富硫大分子早期降解这一种重要的低熟油成因机制。

（3）根据临清坳陷建立的富硫大分子早期降解生烃模式表明，富硫大分子降解生烃阶段的 R_o 值为0.21%～0.6%，生油的高峰位于 R_o=0.35%～0.45%左右。

主要参考文献

侯读杰、王铁冠，1993，中国陆相沉积中的低熟油气资源．石油勘探与开发，20（6），38～45。

彭平安等，1989．膏盐沉积环境浅成烃类的有机地球化学特征，中国科学（B辑），1，84～92。

盛国英等，1987．膏盐盆地高硫原油芳烃馏分中特征性标志化合物的检出，刊于中国科学院有机地球化学开放研究实验室研究年报。贵阳：贵州人民出版社，50～64。

周光甲等，1990，成油藻对油气生成贡献的研究．第四届全国有机地球化学会议论文集。武汉：中国地质大学出版社，25～37。

Hofmann．P. and Leythaeaser，D.，1991，Early formation of hydrocarbons in evaporites at low maturity ranges：an example from the Oligocene of the Mulhouse basin In：Organic Geochemistry，Advances and application in energy and the natural environment．Manchester University Press．Manchester，36～39.

Khorasani，G. K．Michelsen，J. K.，1991，Geological and laboratory evidence for early generation of large amounts of liquid hydrocarbons from suberinite and subereous components. Org. Geochem.，17（6），849～863.

Orr，W. L.，1986，Kerogen/asphaltene/sulfur relationship in sulfur-rich Monterey oils. In：Adv. Org. Geochem. 1985（eds. Leythaeuser．D. and Rullkotler，J.），Pergamon，London，499～516.

Sinninghe Damste，J. S.，Eglinton．T. I.，de Leevw，J. W.，Schenck．P. A.，1989，Organic sulphur in macromolecular matter，I. Structure and origin of sulphur-containning moietus in kerogen．asphaltene and coal as revealed by flash pyrolysis，Geochim. Cosmochim. Acta，53：873～889.

Sinninghe Damste．J. S.，de leevw，J. W.，1990．Analysis，structure and geochemical significance of organically-bound sulfur in the geosphere：State of the art and future research．Org. Geochem.，16．1077～1101.

洪泽凹陷低熟原油的生物标志物组合

侯读杰　王铁冠　李贤庆　张传林

洪泽凹陷低熟原油中生物标志物组合研究表明，它们能够较为准确和有效地确定低熟原油的生烃母质和沉积环境。在洪泽凹陷原油中，存在着典型半咸水-咸水环境的生物标志物组合，如 Pr/Ph<1、丰富的伽马蜡烷、相对较高含量的 C_{29} 4-甲基甾烷、C_{26}甾烷、甲藻甾烷等。虽然洪泽凹陷具有近物源的沉积特征，但原油中的生物标志物组合则表明半咸水-咸水环境的菌藻类微生物生源是低熟原油的重要生烃母质，原油中高丰度的 nC_{22}或 nC_{23}正构烷烃，以及异构、反异构烷烃，X 化合物，长链类异戊二烯烷基苯，甲藻甾烷等化合物的检出均证实这种生源输入的贡献。同时，原油中的 C_{30}未知三萜烷的存在，表明还存在某种形成低熟原油的特殊成烃母质。

低熟油气系指有机质在早期演化阶段（R_o=0.3%～0.6%）发生低温化学反应形成的液态烃类和气态烃类。低熟油气在我国陆相地层中，特别是我国东部第三系地层中广泛分布，是近些年来引起石油勘探工作者重视的一类非常规油气资源（黄第藩、李晋超，1987；周光甲，1987），也是我国东部地区近年来新增石油储量的一个重要领域。洪泽凹陷位于苏北盆地西部，属于一种周缘几乎为古隆起所环绕的狭长型半封闭型沉积凹陷。在第三纪阜宁组时期沉积了较厚半咸水-咸水湖相沉积，其中，位于洪泽凹陷南部管镇次凹的管 1 井在戴南组和阜宁组获低产油气流。经分析，该原油既是低熟原油，又是洪泽凹陷目前发现的仅有的原油，因而，原油的成因对今后的石油勘探尤为重要。本文侧重对该低熟原油化合物组成进行详细剖析，根据化合物的分布对原油的生烃母质进行讨论和研究。

一、实验条件

原油经过脱水处理后，用石油醚沉淀出沥青质，然后经氧化铝-硅胶层析柱分离，分别得到饱和烃、芳烃、非烃馏分。

所采用的色谱-质谱仪为美国 Finnigan-MAT　TSQ45 型。色谱柱为 SE-54 石英弹性毛细管柱，柱长 30 m，分流比 20∶1。饱和烃分析的升温程序为：始温 100 ℃，恒温 2 min，以 4 ℃/min 的升温速率升至 220 ℃，改用 2 ℃/min 的升温速率由 220 ℃升至 300 ℃，恒温 30 min。质谱条件：离子源显示温度 180 ℃，电离能量 70 eV①，接口炉温 275 ℃。质量扫描范围 50—550 M/Z，扫描间隔 2 s/次。

二、低熟原油的物性和族组成

位于洪泽凹陷管镇构造的管 1 井在戴一段 829.6～855.4 m 井段和阜四段 921.4～935.5

① 1eV=1.602189×10⁻¹⁹J

m 井段获低产油气流。虽然这两个原油储层层段不同，但原油的各项物性参数较为相近（表1）。它们的密度均在 0.88 g/cm³ 左右，属中质原油。原油的含硫量为 0.57%～0.69%，属低硫原油。原油的物性有不同之处：戴一段与阜四段原油相比，凝固点和粘度相对较低。两个层段低熟原油族组成均以饱和烃为主，饱和烃占原油族组成 48%～65%，芳烃馏分和非烃馏分的含量相当，均在 18%左右，沥青质含量极低，反映出两个层段原油具有相近的生源母质，且成熟度较低的特征。

表 1　管 1 井原油的物性参数

井段	层位	井段 (m)	密度 (g/cm³)	50℃粘度 (mPa·s)	含硫量 (%)	凝固点 (℃)	初馏点 (℃)	含蜡量 (%)
戴 1 段	Ed_1	829.6--855.4	0.878	56.46	0.57	33	188	12.76
阜四段	Ef_4	921.4—935.5	0.883	82.10	0.69	39	150	

三、原油的饱和烃化合物组成特征

通过对原油饱和烃的 GC/MS 分析，对其总离子流图上 130 个左右较强峰的化合物进行了鉴定，主要有正构烷烃、类异戊二烯烷烃、支链烷烃和甾烷化合物。现根据化合物的类别分述如下。

1. 正构烷烃

正构烷烃是原油中最重要的化合物，它们占整个原油饱和烃化合物组成（可检测量）的 70%以上。戴一段和阜四段原油正构烷烃的分布指纹相似（图 1），前者以 nC_{22}为主峰，后者以 nC_{23}为主峰。这种以 nC_{22}或 nC_{23}为主峰的正构烷烃分布型式在盐湖相或受局限的湖相环境原油中比较常见（邵宏顺，黄杏珍，1987）。虽然高丰度的 nC_{22}和 nC_{23}为主峰的正构烷烃确切生源尚不清楚，但有理由认为这种以 nC_{22}和 nC_{23}为主峰的正构烷烃与高等植物生源无关，因为在第三系陆相沉积物中高等植物蜡质提供的正构烷烃碳数分布范围为 nC_{25}～nC_{33}（蒂索，威尔特，1989）。

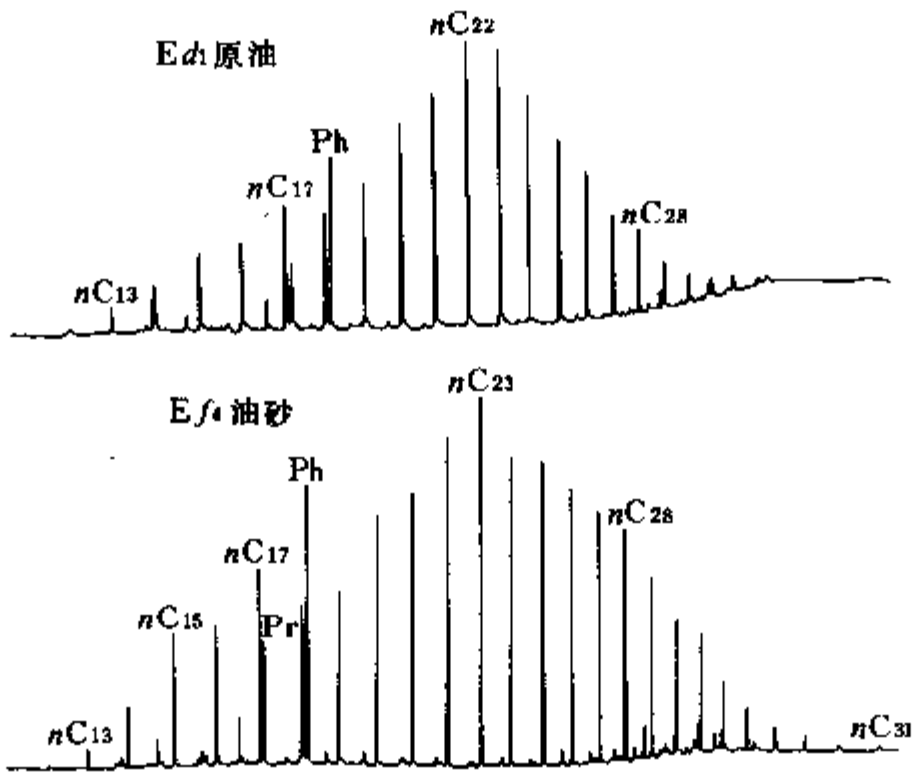


图 1　原油的饱和烃色谱图

高丰度的nC_{22}正构烷烃在文献中也有报道。Mitsugu Nishimra 等（1986）在对现代海洋沉积物的研究中发现，沉积物中小于nC_{25}的正构烷烃直接来源于海洋生物，且在nC_{22}形成"鼓峰"。Simoneit（1986）在石蜡烃油污中检测到明显的nC_{20}～nC_{21}偶数碳优势正构烷烃，它们主要为细菌生源。据胜利地质科学研究院研究，存在渤海湾地区半咸水-咸水环境中的勃海藻，经加热转化，也能形成高丰度的nC_{22}。在洪泽凹陷烃源岩中，发现这种nC_{22}和nC_{23}占优势的正构烷烃在样品中分布极为不同。如在古水体盐度相对较高阜二段源岩中正构烷烃为三峰态，即在nC_{17}形成前峰，在nC_{22}、nC_{23}形成中峰，而以nC_{31}为后峰，且nC_{27}、nC_{29}、nC_{31}具有极为明显的奇偶优势，nC_{22}和nC_{23}不具奇偶优势。这种nC_{22}、nC_{23}优势（或中峰）在古水体盐度较高的咸水环境源岩中消失，而在半咸水-咸水环境（古水体盐度相对较低）源岩中，特别是管镇次凹阜四段靠近中心兴隆1井源岩饱和烃中nC_{22}构成整个饱和烃组成的主峰。据此推测，这种高丰度的nC_{22}、nC_{23}分布主要与半咸水-咸水环境特殊藻类生源有关。

2. 支链烷烃

在原油中检测到的支链烷烃主要为单甲基支链烷烃，包括异构烷烃（2-甲基）、反异构烷烃（3-甲基）、X 化合物（中间支链单甲基的混合物），它们占整个饱和烃 6.1%～6.6%；异构和反异构烷烃的含量虽然不高，但其碳数分布宽，从C_{13}～C_{29}均有分布，主要集中在C_{16}～C_{28}碳数范围内（图 2）。以戴一段原油为例，原油中异构烷烃含量高于反异构烷烃，除异构十八烷外，异构烷烃和反异构烷烃不具明显的奇偶优势，且与正构烷烃分布差异较大（图 1. 图 2），因而它与正构烷烃具有不同的成因，主要表征了细菌生源的贡献。同时，原油中还检测到微量 X 化合物，它们的碳数分布宽，但含量较异构和反异构烷烃含量低，其中X_{18}，X_{19}在原油中较为丰富（图 3）。在戴一段石油中，X_{18}最丰富，而且样品中的异构十八烷也丰富，这种分布特征可能指示是微生物、特别是细菌的贡献。因为 X 化合物在前寒武纪地层中已经被检测到，且在蓝细菌中也检测到了丰富中间支链单甲基化合物（即 X 化合物）。（Shiea *et al.*，1990）

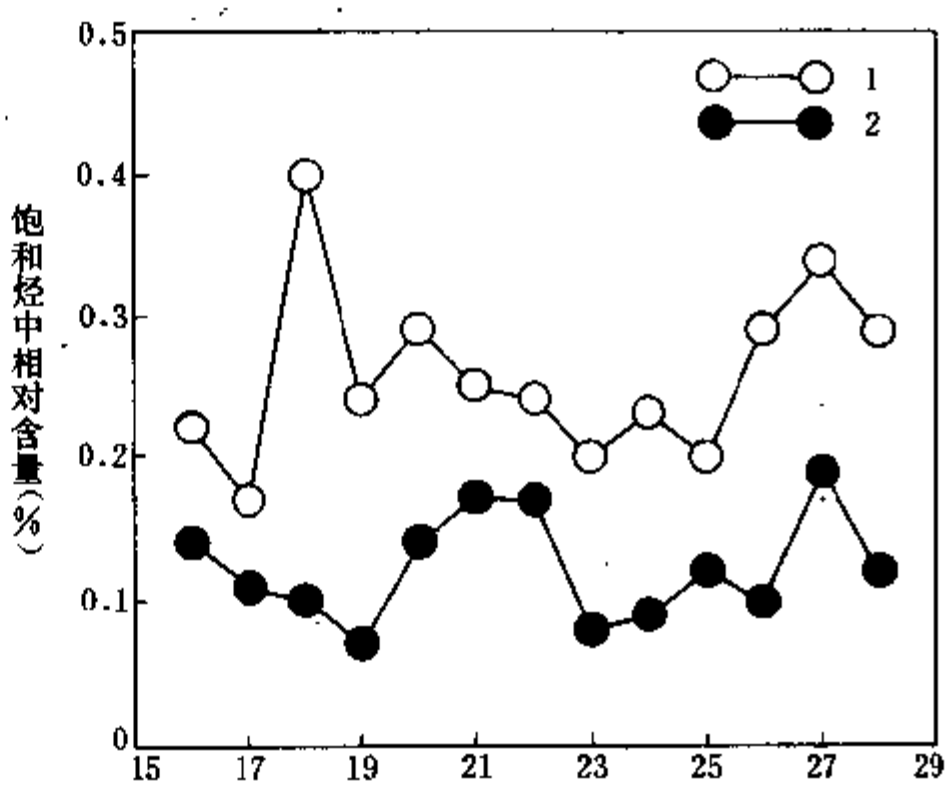


图 2　戴一段原油中异构烷烃和反异构烷烃分布

1. 异构烷烃；2. 反异构烷烃

3. 类异戊二烯烷烃

类异戊二烯烷烃占原油饱和烃组成的 8.2%～9.6%，以规则的类异戊二烯烷烃为主（图 1）。其中植烷含量最高，Pr/Ph 均小于 0.5，Pr/nC_{17}为 0.64～0.72，Ph/nC_{18}为 1.5～1.9。原油中具有较低 Pr/Ph 和较高的 Ph/nC_{18}被认为是低熟原油的一个强有力的证据（Czochansha *et al.*，1986）。据此可以推断，洪泽凹陷管 1 井的原油成熟度较低，主要来自于低熟源岩。强烈的植烷优势表明其源岩为半咸水-咸水还原环境，且指示着光合细菌和古细菌生源的贡献（Fu Jiamo，Sheng Guoying，1989）。

4. 烷基苯系列

原油中饱和烃中的烷基苯系列占整个组成的 0.9%，主要有两类（图 4）：①长链烷基苯

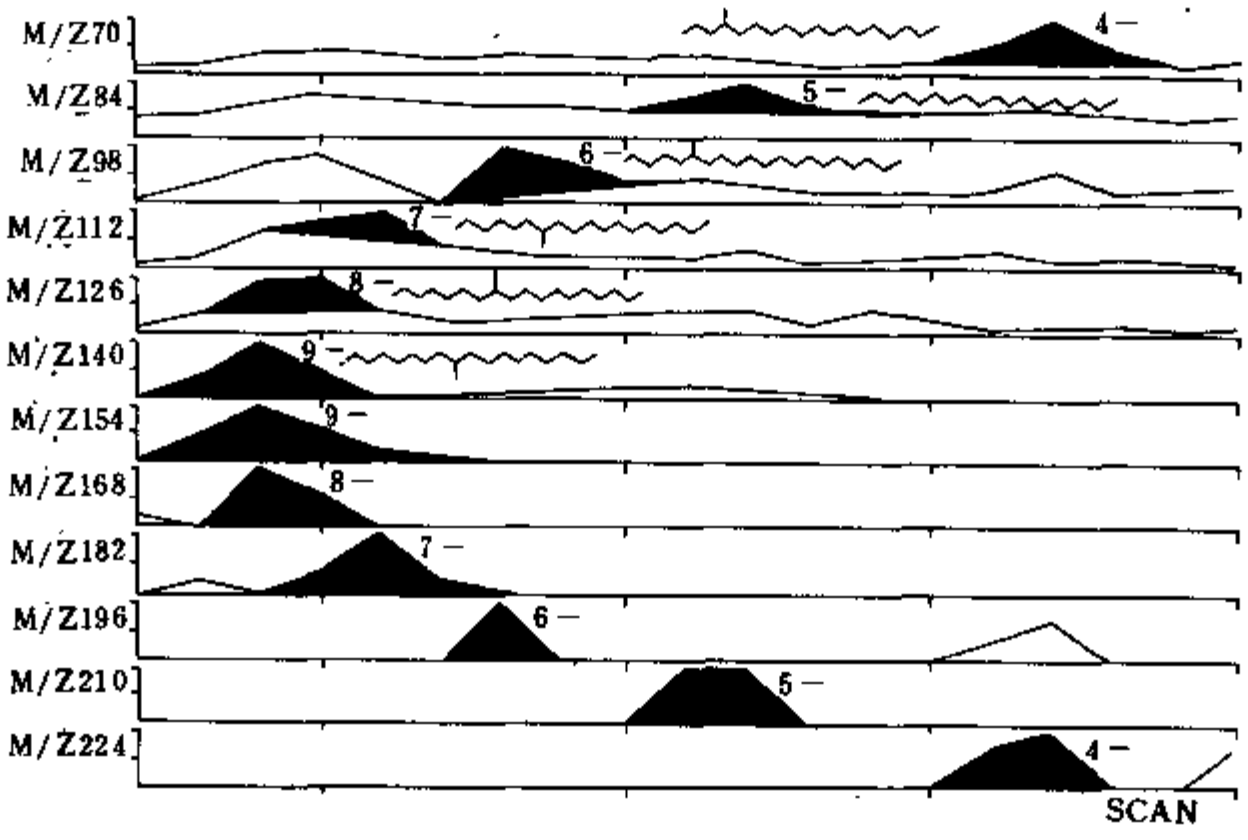


图 3　管 1 井戴一段（829.6—855.4 m）原油中检测到的 X_{19}化合物

系列（图 4a），它们的碳数分布从 C_{12}～C_{35}，明显呈双峰态分布。前峰为正碳十一烷基苯（C_{21}），后峰为正碳二十二烷基苯和正碳二十三烷基苯（C_{28}，C_{29}）。有意义的是，该原油中正构烷烃同样以 nC_{22}、nC_{23}为主峰，因而这种分布特征可能同样与 nC_{22}、nC_{23}正构烷烃的特殊微生物生源有关。②长链类异戊二烯烷基苯（图 4b）。该系列化合物虽然呈微量分布，但它的检出则具有较为可靠的生物标志意义。Summans（1987）认为，在局限水域的绿硫细菌（green sulphur bacteria）是这些类异戊二烯烷基苯的生源。原油中检测出该系列化合物，表明源岩形成于半咸水-咸水局限水体富硫的强还原环境，且绿硫细菌参与有机质早期成烃。

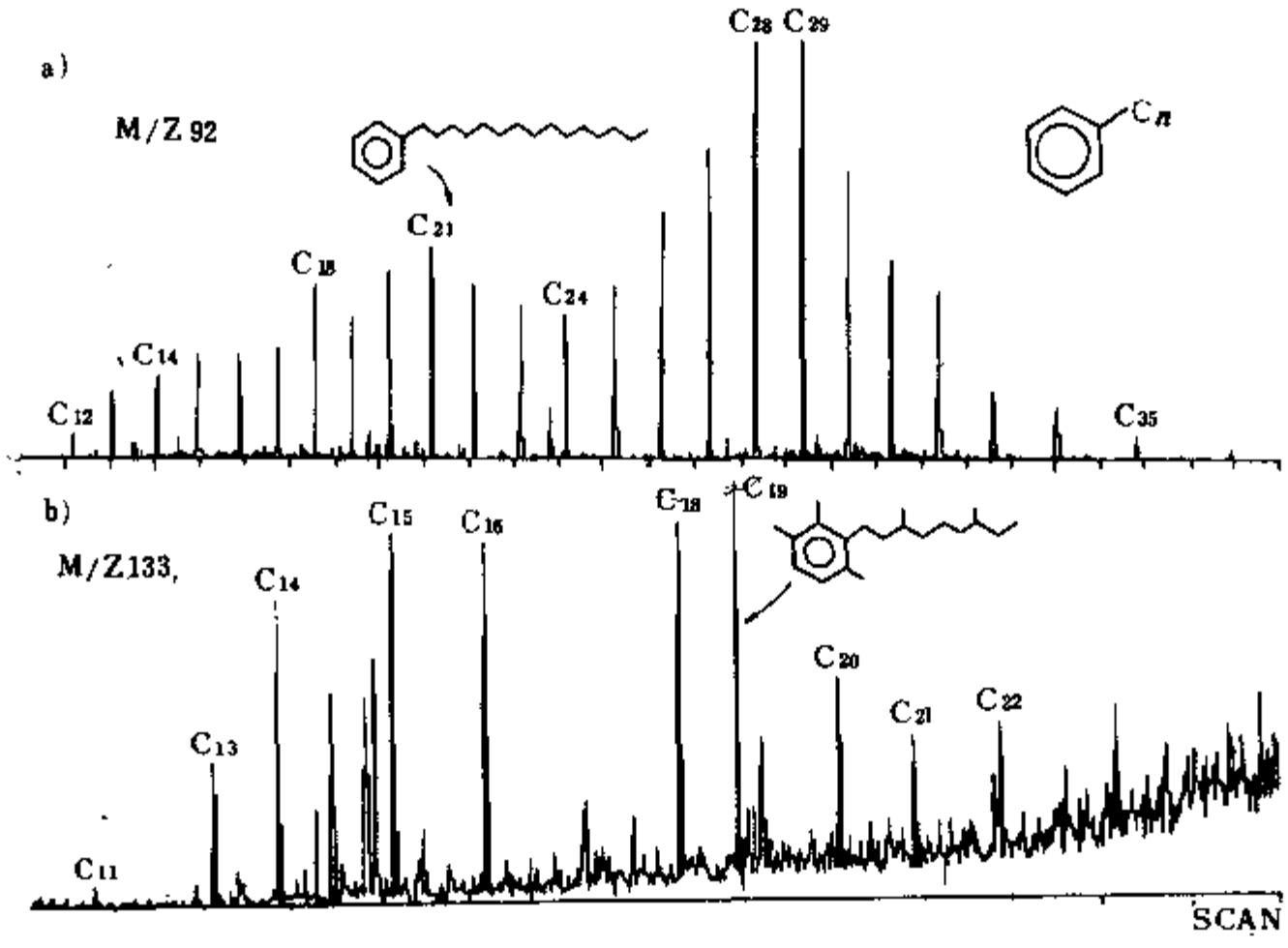


图 4　原油（Ed_1）中的烷基苯系列

5. 甾烷

甾烷占原油饱和烃组成的3.4%～3.8%。戴一段和阜四段原油中甾烷分布指纹基本上完全一致（图5），即为C_{27}甾烷≈C_{29}甾烷>C_{28}甾烷的“V”字型分布，而且样品中具有一定量的4-甲基甾烷和甲藻甾烷（图6），这些特征均表明藻类水生生物生源对低熟原油的贡献。同时，原油中存在的C_{26}甾烷及甲藻甾烷指示着原油来自于在半咸水-咸水沉积环境形成的源岩。此外，4-甲基甾烷的碳数分布也可作为沉积环境的标志，即C_{29}大于或等于C_{28}和C_{30} 4-甲基甾烷时指示咸水环境，C_{29}低于C_{28}和C_{30} 4-甲基甾烷时为淡水环境（Alexander，1992内部讲学资料）。洪泽凹陷原油中C_{29}·4-甲基甾烷的含量大于C_{28}和C_{30}，同样指示原油生源母质半咸水-咸水沉积环境（图6）。在洪泽凹陷原油中检测到5β（H）-粪甾烷系列，C_{29}甾烷异构体比值20S/(20S+20R)为0.18～0.24，且4-甲基甾烷以4α-甲基5α（H），14α（H）、17α（H）甾烷（20R）异构体为主（图6），这些特征均表明原油属低熟原油。

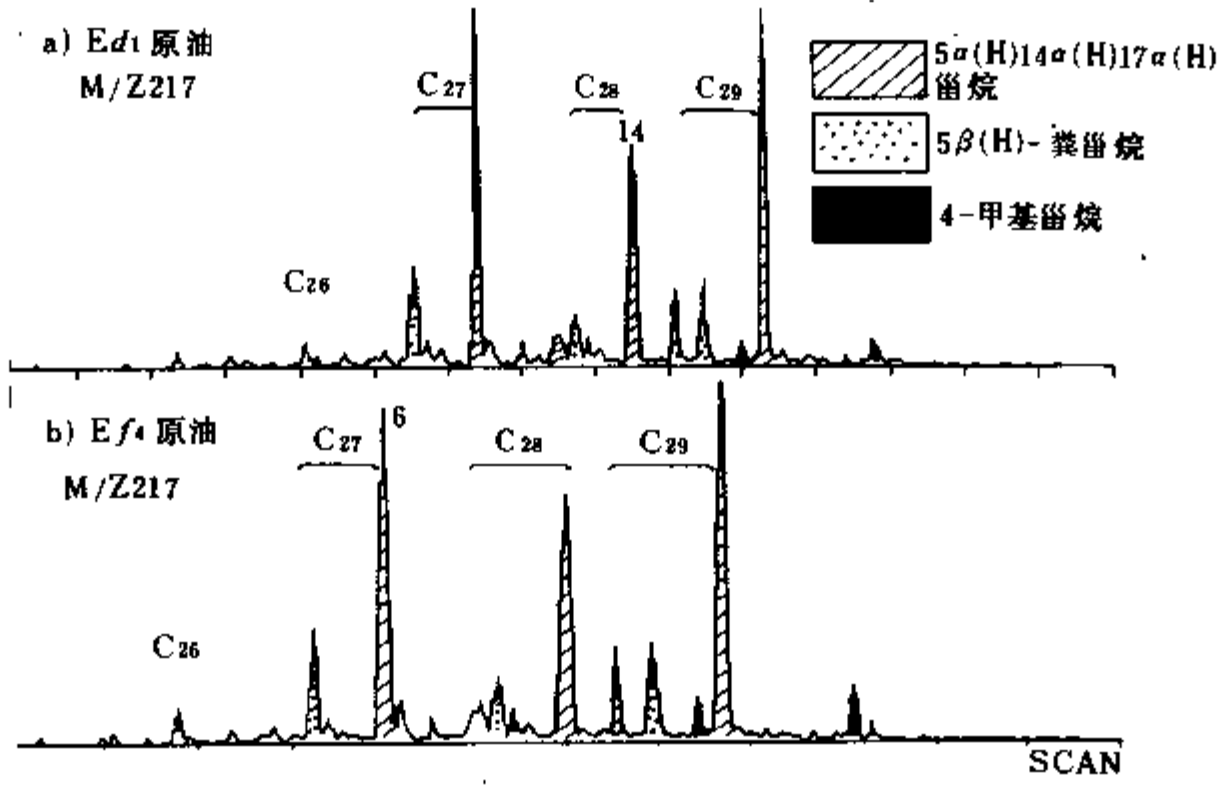


图5　原油的M/Z 217质量色谱图

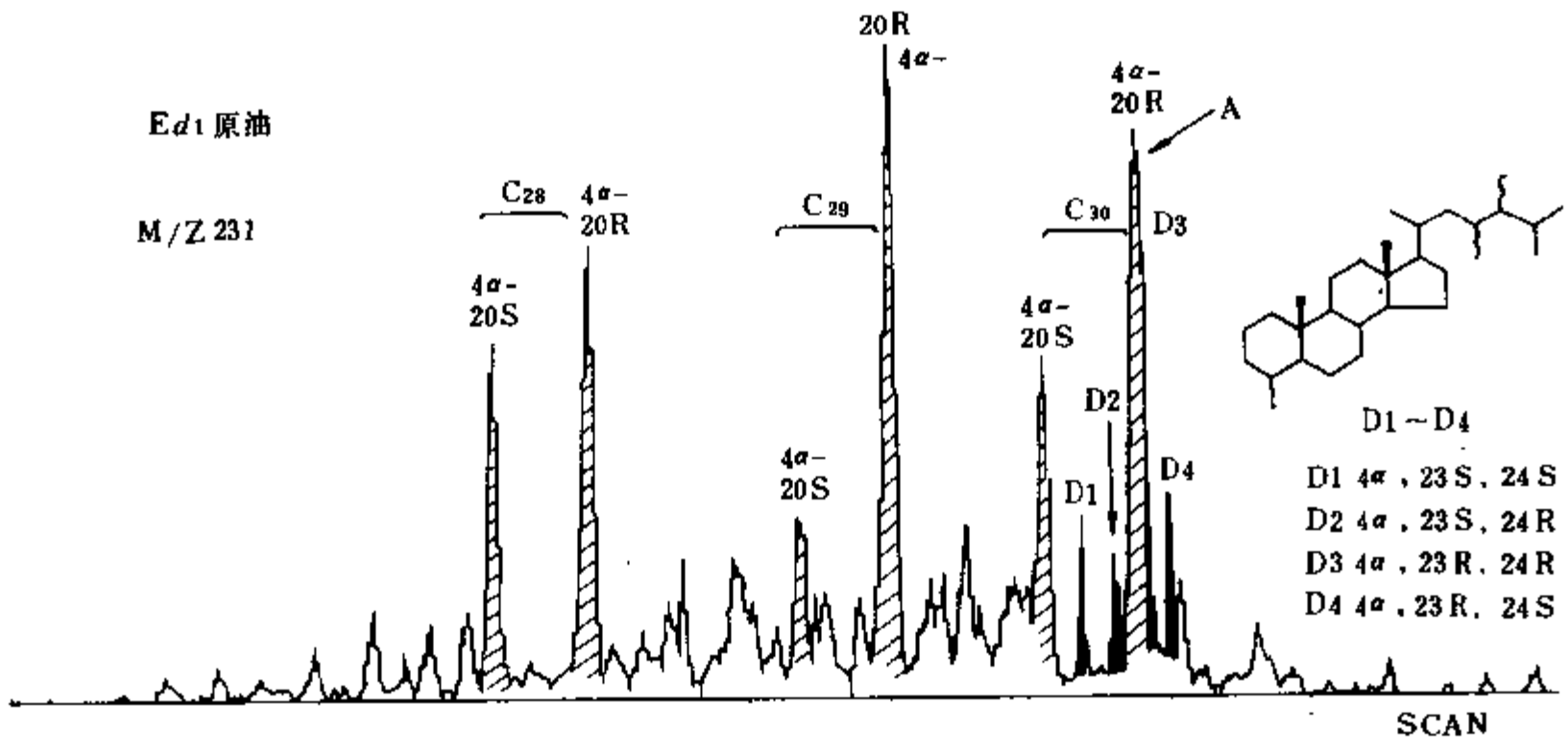


图6　原油（Ed_1）的M/Z 231质量色谱图

6. 五环三萜烷

五环三萜烷占原油饱和烃化合物组成的 1.1%～1.8%。原油中的五环三萜烷分布如图 7 所示，两个层段原油的五环三萜烷指纹基本相似，均为 C_{27}～C_{35}（C_{28}除外）。在原油中还保存有一定的 C_{35}藿烷，这可能有两个原因：①藿烷系列化合物的先质广泛地存在于各类原核生物和细菌中，C_{31}～C_{35}藿烷主要与细菌检测到的 C_{35}四羟基细菌藿烷醇有关，在强还原环境，C_{35}骨架的藿烷就会被优先保存下来（Peters，Moldowan，1991）。②C_{35}的四羟基细菌藿烷醇在成岩作用早期以 S—C 键的形式与大分子相连，而后在成岩作用过程中 C—S 键断裂形成 C_{35}藿烷。同时，在原油中还有较高含量的伽马蜡烷，伽马蜡烷/$\alpha\beta C_{30}$藿烷为 0.57～0.79。这同样指示着原油是由半咸水-咸水沉积环境的生烃母质所形成的。有意义的是，在原油中还检测到未知 C_{30}五环三萜烷 UCT，该化合物出现在 $\alpha\beta C_{32}$藿烷 22S 和 22R 之间。这种化合物在原油中较为少见，它仅出现于半咸水-咸水环境沉积的低熟源岩与原油中，可能与该环境中的某种特殊生源有关。原油中的 C_{31}藿烷异构体比值 22S/(22S+22R)为 0.5 左右，尚未达到平衡点，同样指示原油的低成熟性。

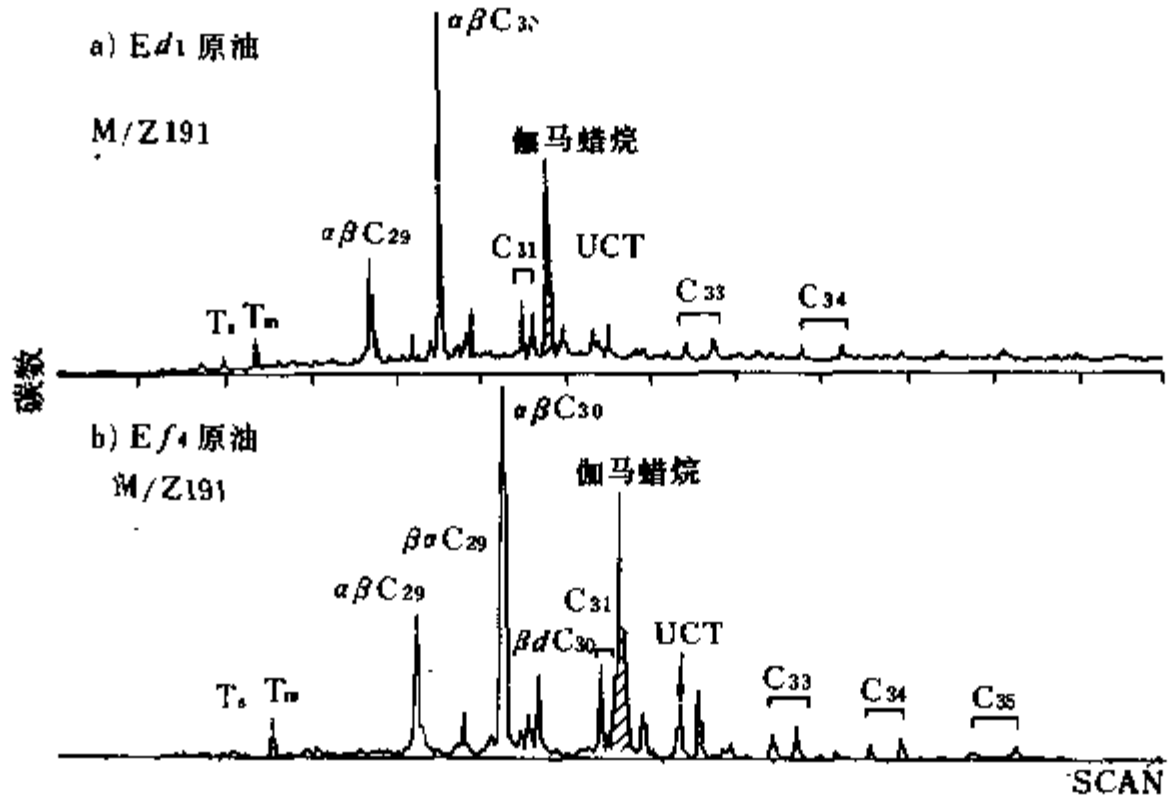


图 7　原油的 M/Z 191 质量色谱图

7. 胡萝卜烷系列

在原油中存在着一定量的胡萝卜烷系列化合物，它们占饱和烃组成的 1.5%～2.3%。β-胡萝卜烷及其降解产物主要与色素生源有关。在洪泽凹陷烃源岩中，类胡萝卜烷系列在有机质类型好的源岩如管镇次凹的阜四段、顺河次凹阜三段源岩中富集，可能主要与喜盐的菌藻生源有关。郑锦平（1985）对西藏现代盐湖调查时发现，喜盐细菌、共生衣属藻（*Cneamgdomons*）与杜氏藻（*Dunatiediasatina*）极为发育，在它们的体内富含胡萝卜素，可形成油脂状的藻体微层。因而，洪泽凹陷原油中的胡萝卜烷系列可能同样反映成油母质与半咸水-咸水环境菌藻生源有关。

四、结　论

（1）洪泽凹陷原油族组成中沥青质含量较低；原油中甾烷、萜烷较为丰富；原油饱和烃具有较低 Pr/Ph（<0.5），较高的 Ph/nC_{18}（1.5～1.9）；原油中存在 5β（H）-粪甾烷系列，

且 C_{29}甾烷异构体比值 20S/（20S＋20R）小于 0.25；C_{31}藿烷异构体尚未达到平衡终点。这些特征均证实洪泽凹陷原油的成熟度较低。

（2）原油的饱和烃以 nC_{22}或 nC_{23}占优势，Pr/Ph＜1，伽马蜡烷丰度较高，C_{26}甾烷、甲藻甾烷的存在及相对较高含量的 C_{24} 4-甲基甾烷，长链类异戊二烯烷基苯和 β-胡萝卜烷的检出等地球化学特征表明，原油形成于半咸水-咸水、强还原及局限的水体沉积环境，且绿硫细菌对本区低熟油的形成有一定的贡献。

（3）饱和烃的生物标志化合物组合表明，半咸水-咸水环境的菌藻类微生物是洪泽凹陷低熟原油最为重要的成油母质。C_{30} UCT 化合物的存在及原油中 nC_{22}或 nC_{23}正构烷烃主峰表明，洪泽凹陷还存在某种形成低熟原油的特殊生烃母质。

主要参考文献

侯读杰、王铁冠，1993，中国陆相沉积中的低熟油气资源，石油勘探与开发，20（6），38～15。

侯读杰、王铁冠，1995，陆相湖盆沉积物和原油中的甲藻甾烷，科学通报，40（4），333～335。

黄第藩、李晋超，1987，陆相沉积中的未熟石油及其意义，石油学报，8（1），1～9。

邵宏顺、黄杏珍，1987，苏北凹陷原油的地球化学特征与成油环境，中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放研究实验室研究年报，兰州：甘肃科学技术出版社，105～117。

郑锦平，1985，西藏扎布那盐湖嗜盐菌藻的发现与地质生态学雏议，地质学报，(2)，162～171。

周光甲，1987，陆相断块盆地中的低熟原油，有机地球化学论文集，北京：地质出版社，27～37。

蒂索，B. P.，威尔特，D. H.，徐永元等译，1989，石油的形成与分布，北京：石油工业出版社，61～86。

Simoneit，B. R. T.，Didyk，B. M.，1986，石蜡烃油污——来自天然气的细菌堆，并非风化的石油，中国科学院地球化学研究有机地球化学开放研究实验室研究年报，生物标志物和干酪根，贵阳：贵州人民出版社，523～535。

Czochanska，Z.，Sheppard，C. M.，Weston，R. T.，Woolhouse，A. D.，1986，Organic geochemistry of sediments in New Zealand，Part I，A biomarker study of the petroleum seepage at the geothermal region of waiotapu，Geochim. Cosmochim. Acta，50，507～515.

Fu Jiamo，Sheng Guoying，1989，Biological marker composition of typical source rocks and related crude oils of terrestrial origin in The People's Republic of China：a review. Applied Geochemistry，4，13～22.

Mitsugu Nishimra，1986，Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominace in recent marine sediments，Geochim. Cosmochim. Acta，50，299～305.

Peters，K. E.，Moldowan，J. M.，1991. Effects of source，thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum，Org. Geochem. 17（1），17～61.

Shiea，J.，Brassell Simon，C.，Wawo David，M.，1990，Mid-chain branched mono- and dimethyl alkane in hot spring cyanobacterial mats：A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments，Org. Geochem. 15（3），223～231.

Summons，R. E.，Powell，T. G.，1987. Identification of arkyl isoprenoids in source rocks and crude oils：biological markers for the green sulphur bacteria，Geochim. Cosmochim. Acta，51. 557～566.

烃源岩生烃与排烃的模拟实验

茂名油页岩裂解气轻烃组成和热演化模拟实验研究

侯读杰　王培荣　林壬子　李生杰

本文通过对茂名油页岩模拟实验裂解气轻烃的研究，发现裂解气中的轻烃和沉积物中的轻烃较为相似。随热演化程度的增加，C_1含量逐渐减少；相对于正构烷烃的含量，异构烷烃的含量逐渐减少。在较高的成熟度阶段，正构烷烃表现为$nC_7>nC_6>nC_5\approx nC_4$。这代表了一种富氢母源形成轻烃的特征。此外，本文对iC_4/nC_4，iC_5/nC_5指标也进行了讨论。

轻烃是天然气中的一个重要组成部分，轻烃的形成通常有两种途径：一是微生物在成岩时的活动或发生低温化学反应而生成的；二是有机质热降解或在深成作用阶段由长链烷烃热解而形成的。对轻烃的研究，可以帮助了解母质类型及热演化程度等方面丰富的地质-地球化学信息，在油、气勘探中具有重要的作用。

在本研究中，作者选择了有机质丰富较高、母质类型较好的茂名油页岩，使其在高压下进行慢速升温，然后，收集其裂解气以研究轻烃的组成和分布。研究的目的在于了解：①富氢有机质生成气体中轻烃的组成和分布；②热演化程度对轻烃分布模式的影响；③富氢母质生成气体中轻烃的特征；④生成气体中的轻烃与罐装岩屑顶部空间气体中轻烃的比较。

一、样品及实验条件

样品选自茂名金塘矿的油页岩，其干酪根元素组成H/C为1.65，O/C为0.19。镜鉴分析证实其有机质类型为Ⅱ型。有机质热演化程度较低，$R_o=0.34\%$，其抽提物中饱和烃占13.57%，芳烃占7.91%。样品的模拟实验是在地质矿产部石油地质综合大队研制的有机岩热解仪上进行的。由于该热解仪具有较完善的产物收集计量系统，能准确地获得油、气、水各种产物的累计量和方便地收集所生成的气体，因而可以较好地完成本研究所要达到的目的。样品被粉碎至40目，为了改善样品的孔渗条件，加入了一定比例的20目石英砂（样重:石英砂重=2:1），而后进行模拟实验。在实验中气体排放方式采用自由排放。样品加热的温阶，分别为200 C，300 C，350 C，400 C，450 C，500 C和550 C，共7个温阶。在实验中采用慢速的升温方法，100 C以前每小时升高20 C，在100 C以后每小时升高7.5 C。

对不同加热温阶所收集的气体在国产103型色谱仪上分析，色谱条件：色谱柱为玻璃毛细柱，柱长60 m，内径0.35 mm。固定液OV-101，检测器FID。首先开炉门达室温25 C，注入样品恒温6 min后，以3 C/min速度升温到250 C。

二、轻烃化合物鉴定

作者选择了轻烃比较丰富的8 807 004样品（加热温阶400 C），用以下3种方法进行鉴定

（图1）：

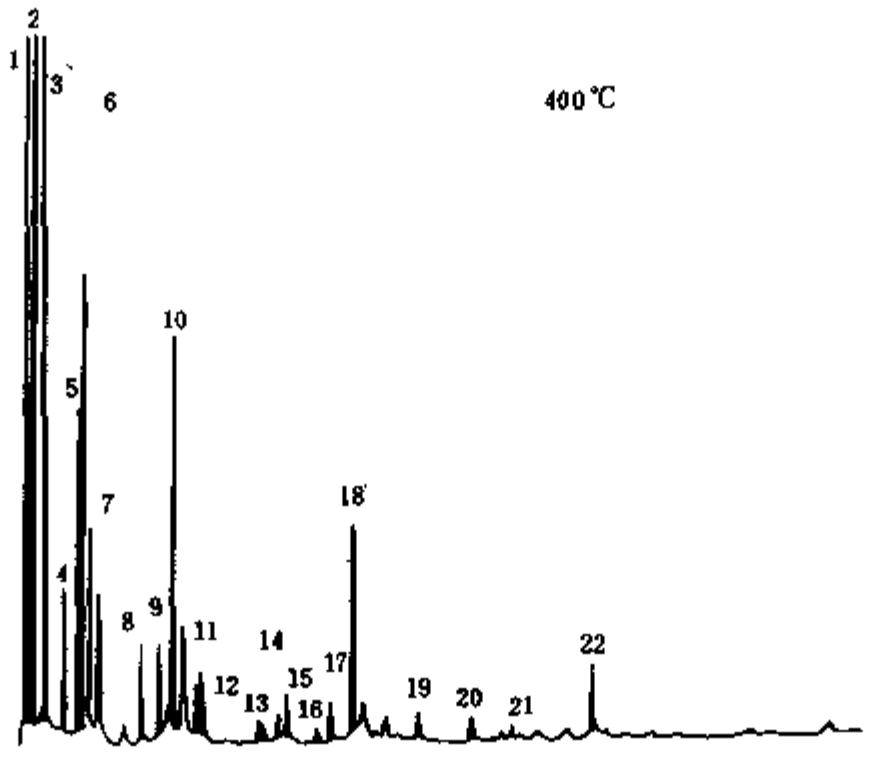


图1　茂名油页岩加热400 ℃生成气体的轻烃色谱图

①以江汉石油学院对南海某井轻烃色谱峰鉴定（林壬子等，1985）为基础作出初步定性；②恒温50 ℃，测定样品色谱峰保留时间2次，并计算其保留指数，与已发表的文献资料进行对比；③用苯、甲苯和正己烷等标样共注进行验证。

图1中各色谱峰鉴定结果如表1所示。在鉴定过程中，正构和异构饱和烃经过多次分析及标样共注验证，结果比较可靠；烯烃主要是与文献值对比进行定性鉴定的。

表1　茂名油页岩裂解气轻烃鉴定结果

峰号	化合物	峰号	化合物	峰号	化合物
1	甲烷	9	2-甲基丁烯-1	17	顺己烯-3
2	乙烷	10	正戊烷	18	正己烷
3	丙烷	11	2-甲基丁烯-2	19	甲基环戊烷
4	异丁烷	12	环戊二烯	20	环己烷
5	丁烯	13	2，3-二甲基丁烯	21	2-甲基环己烷
6	正丁烷	14	2，3-二甲基丁烷	22	正庚烷
7	2，2-二甲基丙烷	15	2-甲基戊烷		
8	异戊烷	16	3-甲基戊烷		

三、结果与讨论

茂名油页岩裂解气的产率随加热温阶的升高而增加，气态烃的产率最高可达230m^3/$t \cdot C_{org}$（图2）。从图中可以看出，在300～400 ℃温度区间，烃产率提高很大。同时在该温度区间，干酪根 H/C 降低幅度较大，说明在该阶段有机质开始大量生烃（图3）。

作者未测量轻烃绝对浓度，仅采用相对定量。但从分析结果（色谱条件相同，进样量相近）来看，在400 ℃时所生成气体中轻烃比较丰富（图1）。该温阶所制备的干酪根测得 R_o 值为

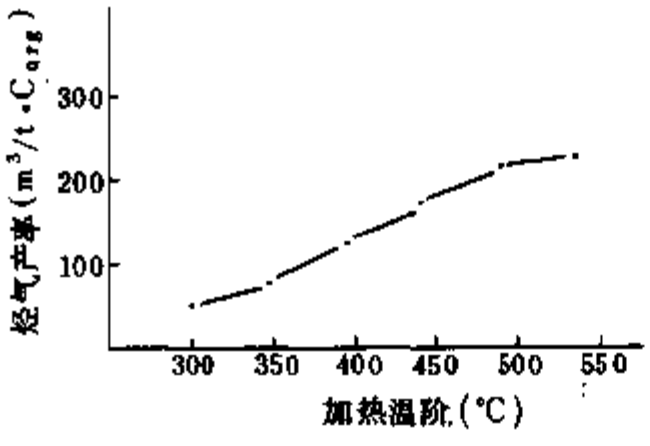


图2　茂名油页岩气态烃产率曲线

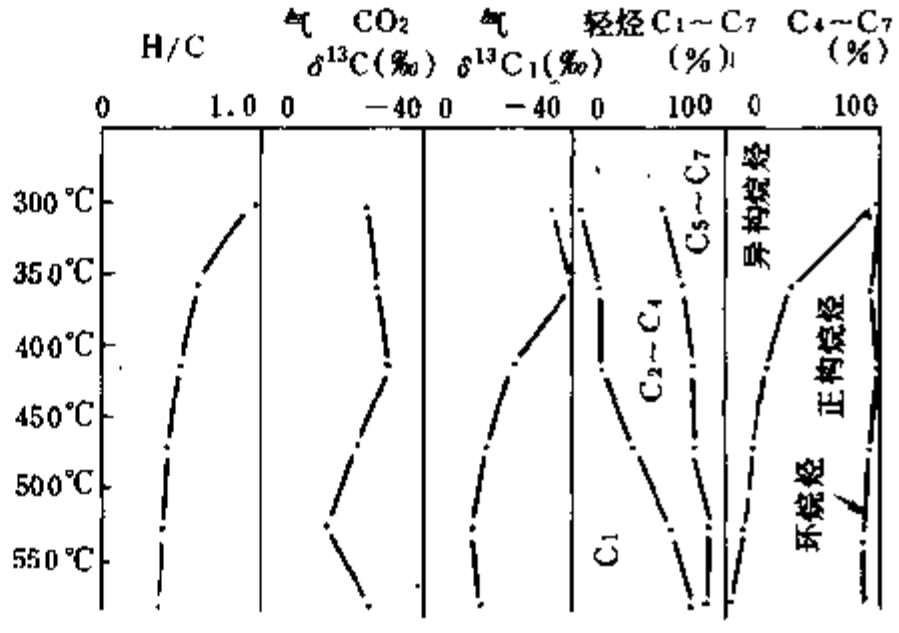


图3　茂名油页岩裂解气轻烃组成变化图

1.28%，属于中等演化程度。从总的组成来看，与一般罐装岩屑顶部空间气体中轻烃比较接近，说明其轻烃成因相似。但在模拟实验所生成气体中，含有一定量的烯烃。在正常油气形成过程中，一般不生成烯烃（Tissot and Welte，1984）。这些烯烃主要与模拟实验中缺乏氢的补给有关。

加热至200 ℃时，生成的气体中未检测到轻烃；加热到300 ℃时，则生成以异丁烷和异戊烷为主的轻烃（在模拟实验中，生成的轻烃在400 ℃以前主要为热降解成因，而在400 ℃后则主要由长链烷烃断裂而形成）。所以随着热演化程度加深（模拟温度升高），轻烃的分布模式发生了明显的改变。甲烷的含量明显升高，由300 ℃时甲烷占4.5%，升高到550 ℃时占整个轻烃80.2%。C_2～C_4轻烃和C_5～C_7轻烃随热成熟度增加而降低。在450 ℃以前，C_2～C_4轻烃在整个C_1～C_7轻烃中占有较大的比例。有意义的是，无论模拟温度高或低，其C_2～C_4轻烃所占的百分比总是大于C_5～C_7（表2，图3）。轻烃中甲烷含量大幅度增加是在模拟温度为400～500 ℃时，这时干酪根的结构继续发生重排和缩聚，少量的烷基断裂，因而干酪根H/C降低很小。这时轻烃形成主要是由长链烷烃、环烷烃裂解而形成的。

表2　茂名油页岩裂解气轻烃及其地球化学参数

加热温阶(℃)	R_o(%)	干酪根 H/C	干酪根 O/C	干酪根 $\delta^{13}C$(‰)	气体 $\delta^{13}C_1$(‰)	气体 $\delta^{13}C_\infty$(‰)	烯烃 C_1～C_7	轻烃组成			C_4～C_7轻烃组成(%)			$\frac{iC_4}{nC_4}$	$\frac{iC_5}{nC_5}$
								C_1(%)	C_2～C_4(%)	C_5～C_7(%)	异构烷烃	正构烷烃	环烷烃		
300	0.62	1.082	0.085	−21.133	−34.001	−26.357	7.96	4.5	56.06	39.31	95.6	4.4	0	9.81	未定
350	0.76	0.632	0.075	−21.084	−39.886	−29.362	8.88	16.1	58.2	25.7	44.0	50.3	5.7	0.56	0.75
400	1.28	0.537	0.078	−21.747	−24.578	−33.787	13.04	18.6	58.8	22.6	26.6	70.8	2.6	0.18	0.2
450	1.47	0.456	0.071	−17.651	−18.309	−25.843	4.18	41.3	39.5	19.2	20.9	74.4	4.8	0.27	0.23
500	1.71	0.444	0.067	−17.235	−15.872	−18.899	1.95	68.8	22.0	9.2	21.2	71.6	7.1	0.41	0.33
550	1.94	0.414	0.061	−17.550	−16.728	−29.699	微量	80.2	11.9	7.9	微量	100	微量	未定	未定

在较高的成熟度条件下，其轻烃的组成和分布主要受化合物的热稳定性影响，但同时也包含有一定量母质来源的信息。C_4～C_7轻烃随模拟温度的升高，正构烷烃含量逐渐增加，异构

烷烃逐渐减小。这正是由不同化合物自由能所决定的（图4）。从图上可以看出，同碳数化合物，一般是随着碳数增加，热稳定性降低。同碳数自由能大小为：烯烃＞环烷烃＞烷烃＞甲烷，因此甲烷最稳定、烷烃较稳定，环烷烃次之，烯烃热稳定性最差。所以在400～550℃温阶，烯烃含量大幅度降低，由13.04%降到微量。

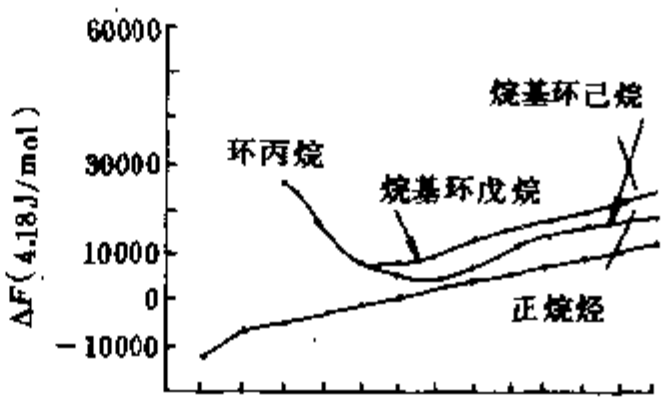


图4　几类化合物的自由能

同时，也注意到，轻烃组成和分布也受母质的影响。模拟温度较高时（500～550℃），正构烷烃所占的百分比为$nC_7>nC_6>nC_5\approx nC_4$，正好与该化合物热稳定性相反。作者推论：造成这种情况的原因是由富氢母质所致。据Leythaeuser（1979）对侏罗系页岩中轻烃研究结果，Ⅱ型干酪根生成庚烷的速率高于乙烷。在较高的温度时，又有部分庚烷高温裂解，因而造成了$nC_7>nC_6>nC_5\approx nC_4$的分布情况。

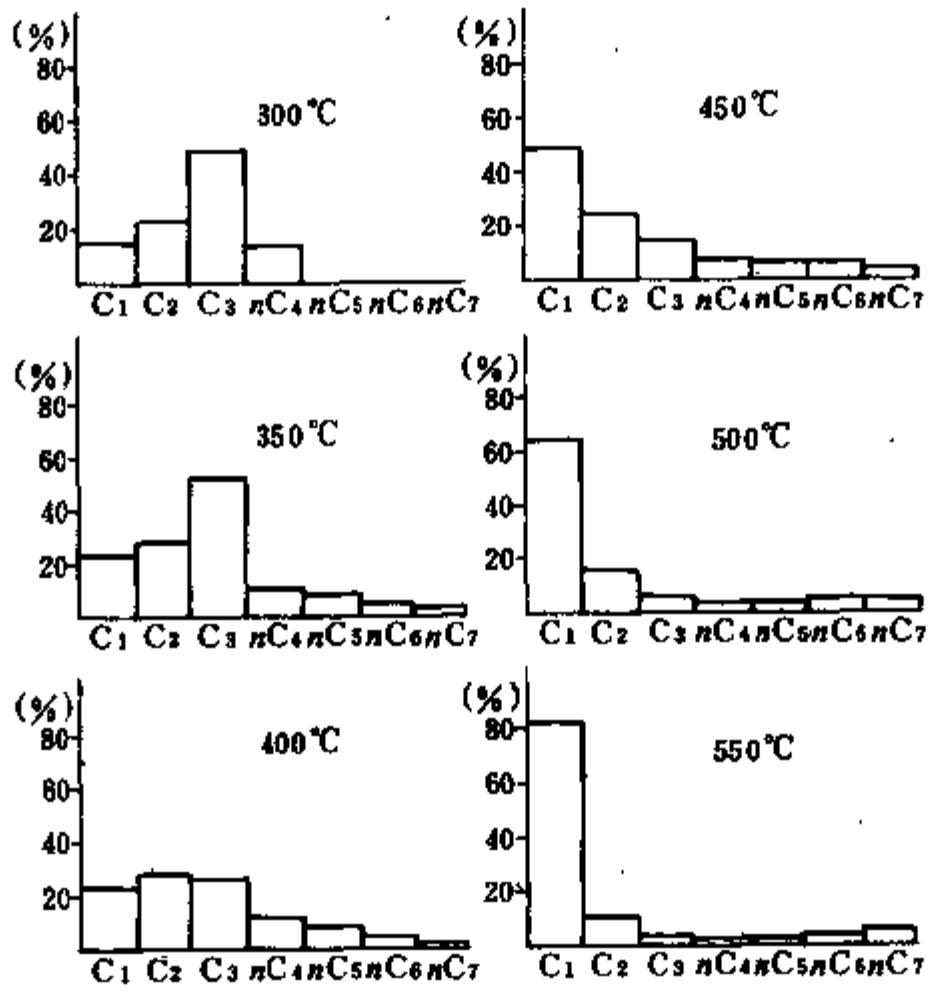


图5　茂名油页岩裂解气轻烃正烷烃直方图

在模拟实验中，由于采用了高压及慢速程序升温法，因而较好地模拟了自然的演化过程。iC_4/nC_4和iC_5/nC_5随模拟温度升高而降低（图6）。iC_4/nC_4和iC_5/nC_5二者相关性极好，在实际应用中可互相替代。这些指标在300～350℃之间比较灵敏，即在$R_o<0.8\%$时，可以作为有机质演化早期阶段的成熟度指标；但在$R_o>0.8\%$时，则效果不佳。

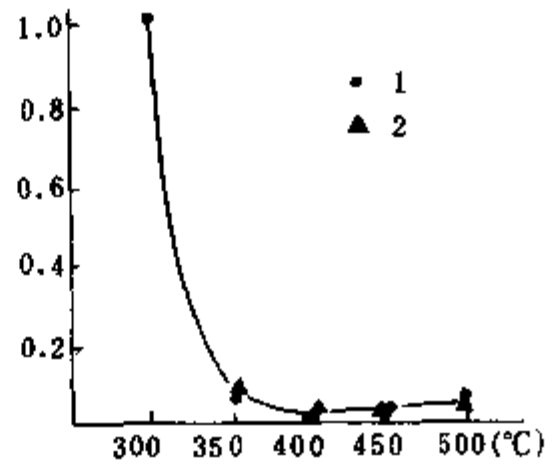


图6　茂名油页岩不同温阶裂解气的iC_4/nC_4与iC_5/nC_5变化图

1、iC_4/nC_4；2、iC_5/nC_5

四、结　论

（1）裂解气的轻烃组成和罐装岩屑顶部空间气体的轻烃组成较为相似，不同的是裂解气中轻烃含有一定量的烯烃（这与模拟实验条件有关）。

（2）轻烃分布模式受有机质演化程度影响较大，随演化程度升高而发生规律性变化。

（3）母质为富氢有机质，其轻烃分布在较高成熟条件下，存在 $nC_7 > nC_6 > nC_5 \approx nC_4$。

（4）iC_4/nC_4和 iC_5/nC_5二者相关性极好，可作为有机质演化早期阶段的良好指标；但在 $R_o > 0.8\%$时，则判断成熟度效果不佳。

主要参考文献

李生杰，1988，褐煤煤化作用加压模拟实验及其意义，石油实验地质，10（1），72～78。

林壬子等，1985，某井 C_1～C_7轻烃组成的地球化学意义，石油与天然气地质，6（3），241～248。

Whelan, J. K. *et al.*, 1983, Volatile C_1～C_8 organic compounds in the sediments of the upwell area, Peru. Org. Geochem., 5 (1), 13～28.

烃源岩的有机组成与热演化特征

侯读杰　王培荣　林壬子

通过热模拟实验的方法，研究泥岩、油页岩和煤的有机质分子组成的热演化特征。结果表明：烃源岩有机质分子组成有较大差别，甾烷、萜烷的分布型式也显著不同，但成熟作用使得甾烷、萜烷分布型式的差异减小。发现有机质类型对高成熟样品的镜质体反射率 R_o 值有较大的影响，岩石中矿物基质的种类与含量直接影响甾烷、萜烷异构化比值的大小。黄县褐煤与茂名油页岩模拟样品成熟度相近，但由于这些因素的影响，黄县褐煤的 R_o 值大于茂名油页岩，茂名油页岩的甾烷、萜烷异构化比值大于黄县褐煤。文中还对烷基环己烷系列化合物、D 环芳构化8，14-断藿烷的热演化特征进行了初步讨论。

有机质经过一系列演化过程形成烃类的观点已广泛地为人们接受并被石油勘探所证实。其中比较重要的演化过程是在热力作用下的成熟过程，它导致有机质的分子结构组成发生变化（Van Gijzel，1981）。有机质演化阶段的不同，直接影响油气生成的数量和性质。在有机质成熟区找油的成功率达25%～50%，在未成熟区只有2.5%～5.0%，在过熟区只能找到气。Waples 对埃及西部某井研究表明：液态烃在地下4 000 m 保存率可达90%，在4 300 m 保存率减为43%，至4 600 m 保存率仅为4%。所以，正确了解有机质演化程度及分子组成的变化规律对石油勘探具有重要的指导意义。

本文对烃源岩进行高压模拟实验，探讨烃源岩有机质分子组成的热演化特征及镜质体反射率和生物标志物成熟度参数的有效性和局限性，为实际应用该类成熟度参数提供依据和参考。

一、样品及实验条件

1. 样品

选择了具有代表性的茂名油页岩、黄县褐煤进行模拟实验研究，样品分别选自茂名金塘矿区下第三系油柑窝组、黄县煤田北皂矿井下第三系黄县组以及周口泥岩。其地球化学参数列于表1。

表1　原始样品的地球化学参数

样品	R_o（%）	H/C	O/C	t_{max}（℃）	HI	C_{org}（%）	干酪根类型
茂名油页岩	0.35	1.65	0.19	432	423.8	5.68	Ⅰ
黄县褐煤	0.46	0.96	0.18	421	340.4	58.26	Ⅲ
周口泥岩	0.75	0.89	0.11			0.70	Ⅱ

2. 热模拟实验

采用地质矿产部石油地质综合大队研制的有机岩热解仪进行样品的模拟实验。该有机岩热解仪由热解室、控压系统、温控系统和产物收集计量装置组成（李生杰，1988；侯读杰等，1989）。每次实验称样500g，粉碎至40目并与20目的石英砂混合。实验采用恒压40.895MPa，采用一定的升温速率对样品分别加热至200℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃7个温阶，分别恒温4h 和14h。对茂名油页岩进行模拟实验时，补加250℃温阶。

3. 实验分析

热模拟后的样品用氯仿抽提，经常规硅胶-氧化铝分离得到饱和烃和芳烃组分，分别进行GC 和 GC/MS 分析（王培荣等，1992）。抽提后的岩样进行酸处理，制备获取干酪根。GC/MS 分析使用 Finnigan-MAT、TSQ-45型 GC/MS/MS/DS 联用仪。分析饱和烃用 SE-54石英弹性毛细管柱，柱长30m，载气 He。升温程序：始温100℃，恒温2min；再以4℃/min 的升温速率升至220℃，改用2℃/min 的升温速率由220℃升至300℃，恒温30min。

二、结果与讨论

1. 镜质体反射率及孢子体荧光变化

随加热温阶的升高，在热力作用下腐殖物经过分子重排作用，芳香族稠环缩合程度增加，分子排列的有序化程度增强，镜质体反射率值逐渐升高（图1）。

从图1可看出，在加热300℃以后，随加热温阶的升高，R_o 增加的速率较快，并观察到如下现象：①周口泥岩与黄县褐煤原始样品的 R_o 值相差0.28%，有较大的差别；但在较高温阶、较长的热历史条件下，二者的 R_o 值却相当接近。②茂名油页岩与黄县褐煤原始样品的 R_o 值相差0.11%，在较高温阶，如550℃温阶，二者 R_o 值差值较大，相差达0.8%以上。

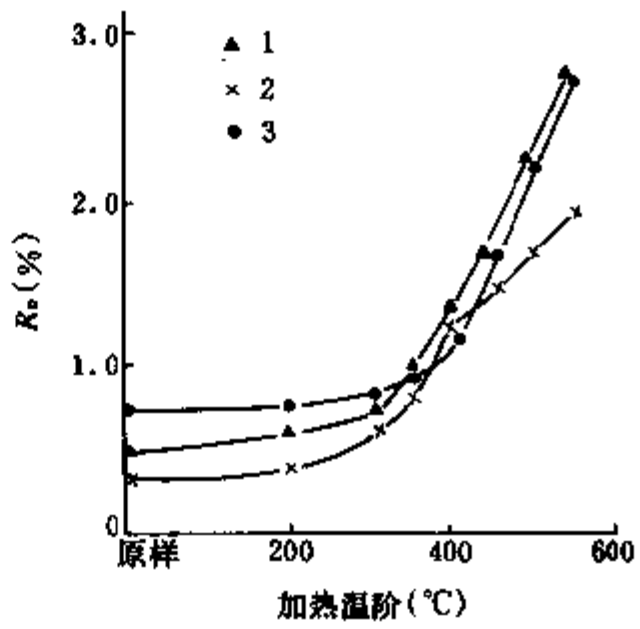


图1　烃源岩不同加热温阶 R_o 值变化图

1. 黄县褐煤；2. 茂名油页岩；3. 周口泥岩

这3个烃源岩模拟实验是使用同一装置，且加热温阶和实验条件完全相同，因而可以认为它们所受的热历史相近。上述现象表明：有机质的类型对镜质体反射率变化有一定的影响，无机矿物对 R_o 值变化的影响较小。周口泥岩和黄县褐煤的矿物种类与含量相差殊异，但同属于Ⅲ型干酪根；茂名油页岩属Ⅱ型干酪根，R_o 值递增率低于黄县褐煤（图1）。

镜质体反射率主要与镜质体的结构有关。据研究，镜质体反射率的数据受镜质体生烃的影响，为一单向不可逆的动力学反应。由于有机质中镜质体的种类与数量受生源影响，各镜质体反应的活化能不同，所以随加热温阶的升高，不同类型的有机质镜质体反射率 R_o 值变化的速度不同。

壳质组和腐泥组大多数有荧光性，其荧光特征与热演化程度密切相关。茂名油页岩和黄县褐煤中孢子体荧光光谱随温阶升高发生规律性变化，谱峰逐渐向红光方向移动，且有 Q 值（红/绿）逐渐增加的趋势。同时，孢子体的荧光强度相应减弱，到350℃温阶，孢子体荧光消失（见图2和表2）。值得注意的是，黄县褐煤在加热至200℃温阶（R_o=0.5%）时，孢子体的

荧光光谱出现双峰，一个谱峰在580nm 左右，另外一个谱峰在650nm 左右，这与 Van Gijzel (1981)报道的情况一致。据 Van Gijzel 的研究，褐煤的煤阶逐渐增加到 R_o 约为0.4%～0.45%附近，出现第一个具有双峰的孢子体荧光光谱。通常，低于530nm 的峰是仍然存在壳质组（如孢子体）颗粒内的液态烃类；而波长较长的峰则是存在运移到矿物基质的壳质组外壁产生的烃类，或通过干酪根网络发生运移，致使壳质组的外壁红移（约在650nm 左右），且荧光强度大大降低，形成荧光光谱双峰。这是烃源岩开始生烃的直接证据。荧光光谱分析表明黄县褐煤早在200℃温阶已开始生成烃类，而茂名油页岩的孢子体荧光光谱仅在200℃和250℃具有微弱的双峰，到300℃温阶消失，早期生烃作用很不明显。

表2　孢子体荧光参数

	原始样品		200℃		250℃		300℃	
	λ_{max}	Q	λ_{max}	Q	λ_{max}	Q	λ_{max}	Q
茂名油页岩	530	0.76	530	0.79	540	1.23	560	0.99
黄县褐煤	540	0.83	530	1.24		-	570	1.18

注：λ_{max}是最大荧光强度对应的波长（nm）；Q 是光谱中红光（650nm）与绿光（500nm）相应强度的比值

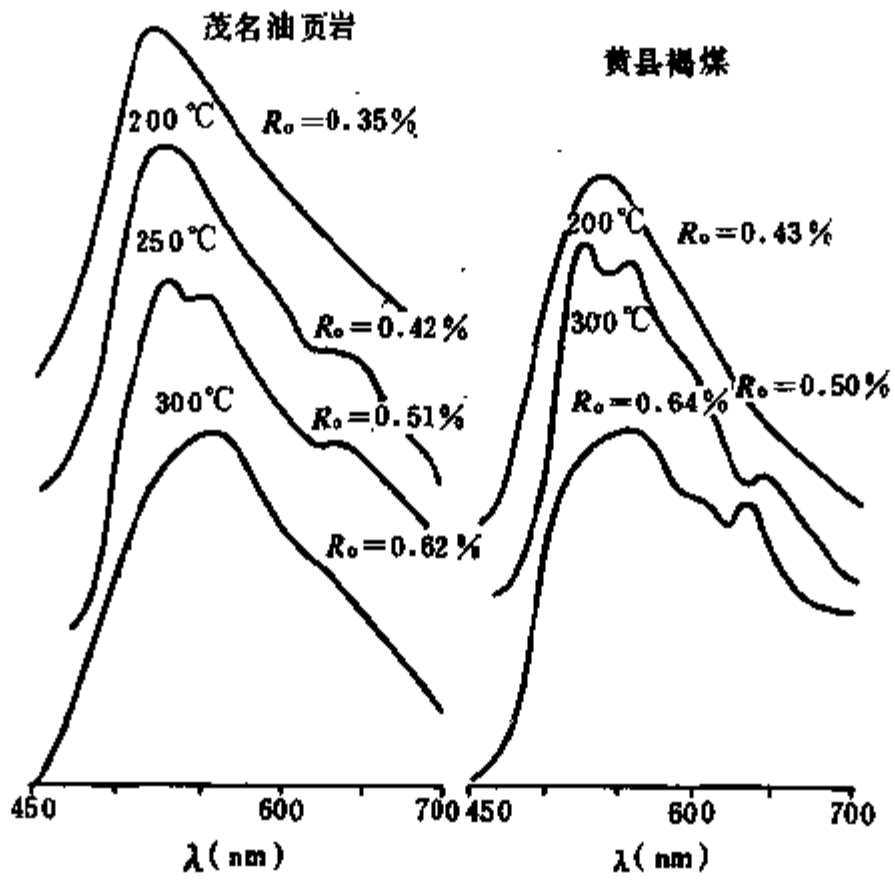


图2　不同加热温阶烃源岩的荧光光谱图

2. 干酪根的元素组成和热解特征

随着热演化程度的升高，干酪根出现支链断裂和芳核缩聚，碳含量相对富集，氢含量逐渐降低。干酪根 H/C 较好地反映出有机质的热演化程度(图3)。从图3可以看出，实验较好地模拟了自然演化过程。但是，黄县褐煤与自然演化仍有一定的差别，即在加热至450℃温阶以前，干酪根失氢较自然演化快，而失氧较慢。Tissot 在进行人工模拟实验时，同样发现Ⅱ型有机质类似的演化途径（图3中的人工熟化途径），这可能与模拟实验较高的升温速率有关。

干酪根的热解分析表明，在加热到200℃温阶时，茂名油页岩和黄县褐煤的 TOC 均大量增加。如黄县褐煤原始样品干酪根的 TOC 为42.58%，到了200℃温阶，增加到74.56%。这与干酪根网络中氮、氧等杂原子稠环化合物减少有关。黄县褐煤在200℃温阶时，生成的气体中

N_2占54.1%，CO_2+H_2S占42.94%，H_2占1.45%，轻烃占1.48%，且出水量最高，占总出水量80%，说明它们发生了脱羧、脱水反应，使干酪根中的有机碳相对富集。同时，随加热温阶升高，氢指数逐渐降低，产烃潜力减少（图4）。黄县褐煤加热至200℃温阶，氧指数显著降低，这可能与黄县褐煤含较多的树脂体有关。在200℃温阶，开始生烃，这与孢子体荧光资料是一致的。

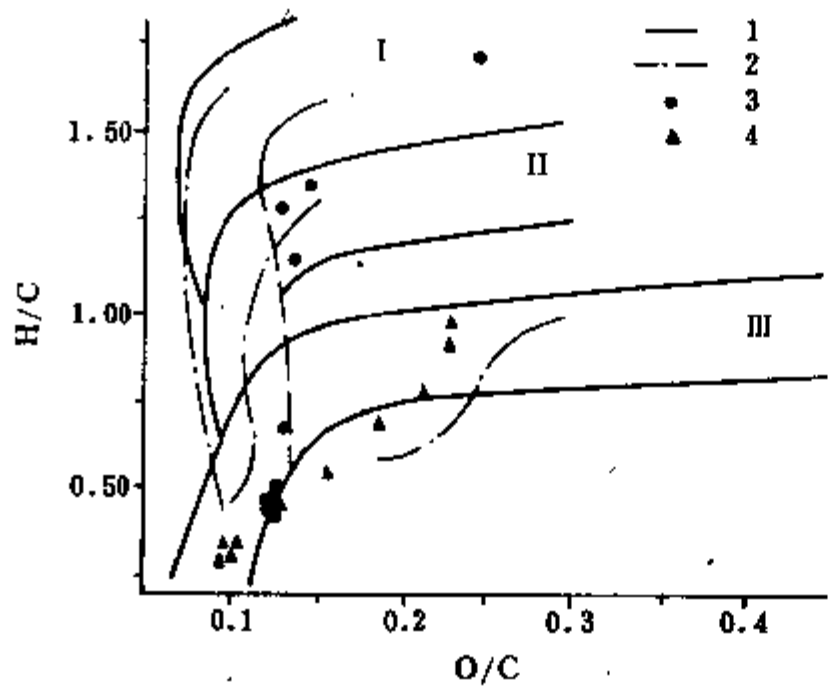


图3　干酪根 H/C 与 O/C 关系图

1. 自然演化途径；2. 人工熟化途径；3. 茂名油页岩；4. 黄县褐煤

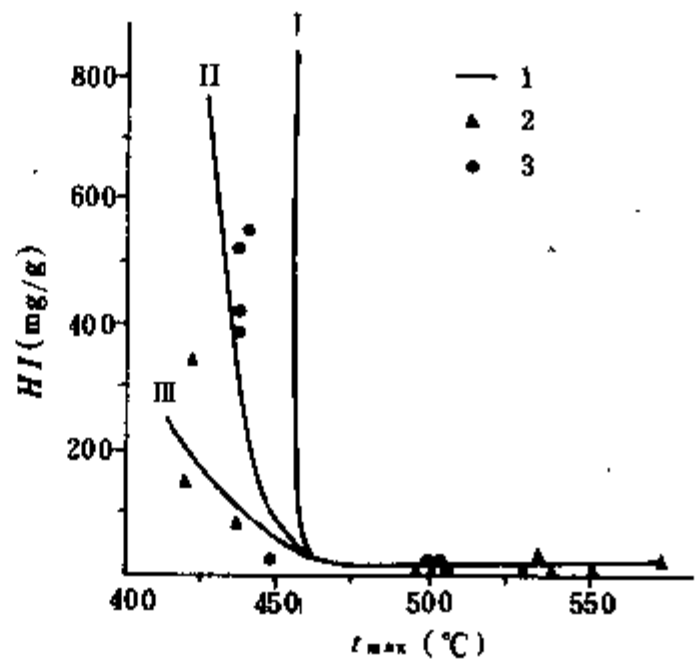


图4　干酪根的氢指数（HI）与 t_{max}关系图

1. 人工熟化途径；2. 黄县褐煤；3. 茂名油页岩

3. 干酪根的碳同位素组成

干酪根的热演化主要是侧链断裂、脱杂环、芳核缩聚的过程，在油气的形成过程中，存在同位素分馏效应。

甲烷和其他分子量的烷烃通常是由干酪根或其他生成的烃类断裂而形成。由于^{12}C—^{12}C键比^{13}C—^{13}C键断裂所需的能量要小(Sackett，1968)，因而生成的甲烷与干酪根相比，相对富集^{12}C（图5）。热模拟实验生成气体的甲烷碳同位素值，随热演化程度的升高而增大，且与干酪根的碳同位素值差别逐渐减小。从图5可以看出，在热演化过程中，黄县褐煤和周口泥岩的干酪根碳同位素值变化较小，这主要与煤和干酪根的结构有关。它们的大部分碳主要固定在芳核上，随热演化程度的增加，芳香片状结构进一步稠合，所以干酪根的碳同位素值变化较小。茂名油页岩为Ⅰ型有机质，据秦匡宗（1985）研究，它主要由脂环结构组成，因而容易断裂，干酪根的碳同位素值相对变化较大。

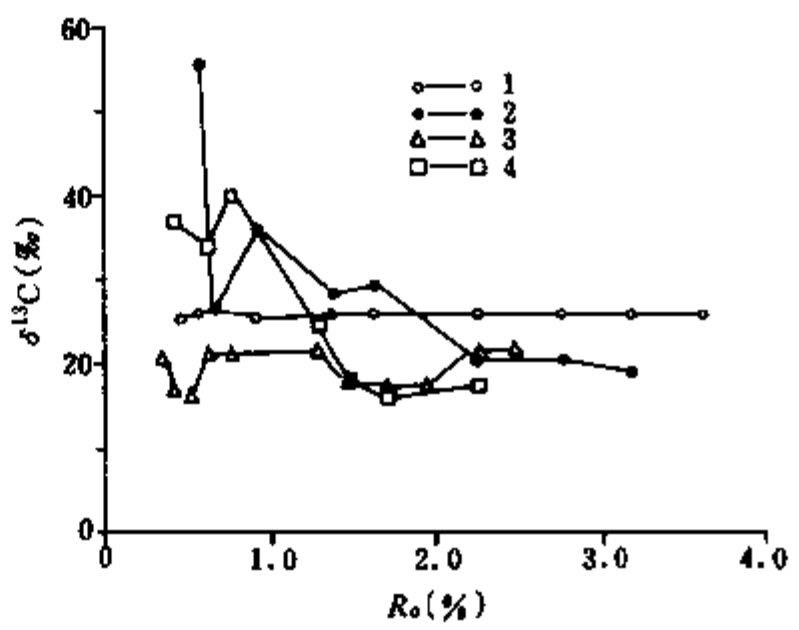


图5　干酪根和生成气体甲烷碳同位素值的热演化图

1. 黄县褐煤；2. 黄县褐煤生成的甲烷；3. 茂名油页岩；4. 茂名油页岩生成的甲烷

总的来看，与生成的气体甲烷的碳同位素值相比，干酪根的碳同位素组成变化较小。这是

由于在干酪根热演化过程中，脱除富集^{13}C的CO_2，生成相对富集^{12}C甲烷，这些作用相互抵消，使得干酪根本身的碳同位素值变化不大，所以干酪根的碳同位素值也可以表征有机质的生源构成。茂名油页岩的干酪根碳同位素值最大，黄县褐煤的较小，周口泥岩的介于二者之间。

4. 烷基环己烷系列化合物

烷基环己烷系列化合物广泛存在于原油和各类沉积物中，尤其前寒武系和奥陶系的烃类，常存在着丰富的长链烷基环己烷系列化合物（Hoering，1976；Fowler 等，1986）。在周口泥岩中检测到一定量的长链烷基环己烷系列化合物（图6）。

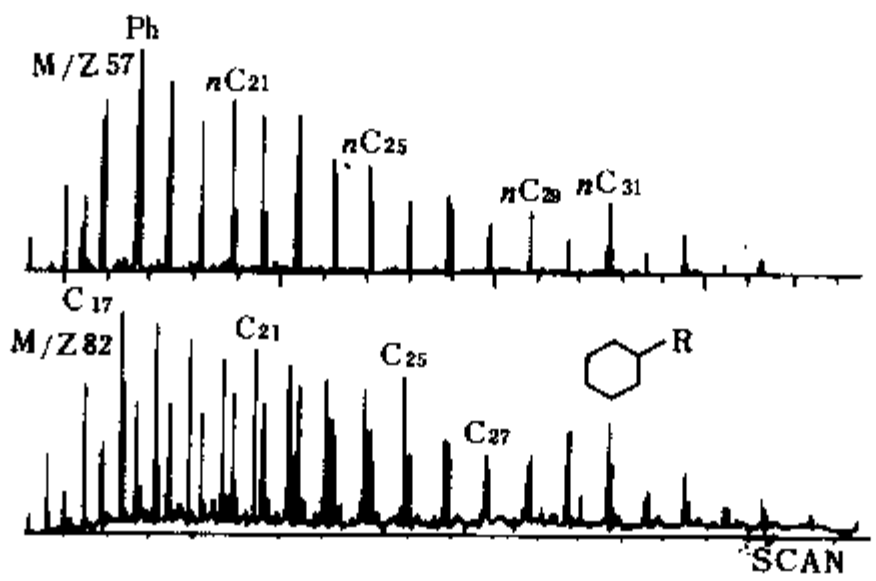


图6　周口泥岩原始样品的 M/Z 82质量色谱图

从图6可以看出，同碳数的烷基环己烷化合物出现在相同碳数正构烷烃之后，随着碳数的增加，烷基环己烷与正构烷烃的保留时间逐渐接近，在nC_{29}位置时，二者呈共溢峰出现。在周口泥岩的原始样品中，正构烷烃的分布特征与烷基环己烷系列化合物相似，均具有奇偶优势，它们具有共同的先质——脂肪酸。目前，国内外发现的许多烷基环己烷系列化合物大多是以C_{17}和C_{19}占优势，Fowler 和 Douglas（1984）推测这种分布特征可能与藻类中C_{18}和C_{20}脂肪酸有关。另外，Allan 等（1980）发现在藻质体的裂解物中存在着丰富的烷基环己烷系列化合物。据此推测周口泥岩中烷基环己烷很可能为藻类生源特征。同时，De Rosa 等（1972）在某些嗜热酸细菌 *Bacillus acidocaldarias* 中检测到含有大量C_{17}和C_{19}ω-环己基直链脂肪酸；周口泥岩为钙质泥岩，因而这些烷基环己烷系列化合物也不能排除细菌成因的可能性。

随加热温阶的升高，烷基环己烷化合物发生了一定的变化（图7）。表现在烷基环己烷的奇偶优势降低，主峰也由C_{17}后移至C_{21}或C_{23}；在400℃温阶，烷基环己烷显示出典型的正态分布，这可能与高碳数烷基环己烷的热降解有关。

5. D 环芳构化8，14-断藿烷

在黄县褐煤原始样品及热模拟样品中检测到一定量的芳构化断藿烷，系基峰为 M/Z365 的C_{29}～C_{31}系列化合物（图8）。

D 环芳构化8，14-断藿烷系列化合物由 Hussler 等（1984）在碳酸盐岩中检测到，并经过标样合成确认。随后，相继在我国辽河盆地西部凹陷（卢松年等，1988）、陕甘宁盆地（范璞等，1988）原油和源岩中检测出。在辽河盆地，它的分布为C_{29}～C_{33}；在陕甘宁盆地，该系列仅为C_{29}～C_{31}；而在国外报道的碳酸盐岩样品，D 环芳构化8，14-断藿烷以C_{29}为主峰，碳数分布为C_{27}～C_{35}。这可能与其生源和保存条件有关。黄县褐煤中 D 环芳构化的8，14-断藿烷碳数分布为C_{29}～C_{31}，可能与其相对较弱的还原条件有关。

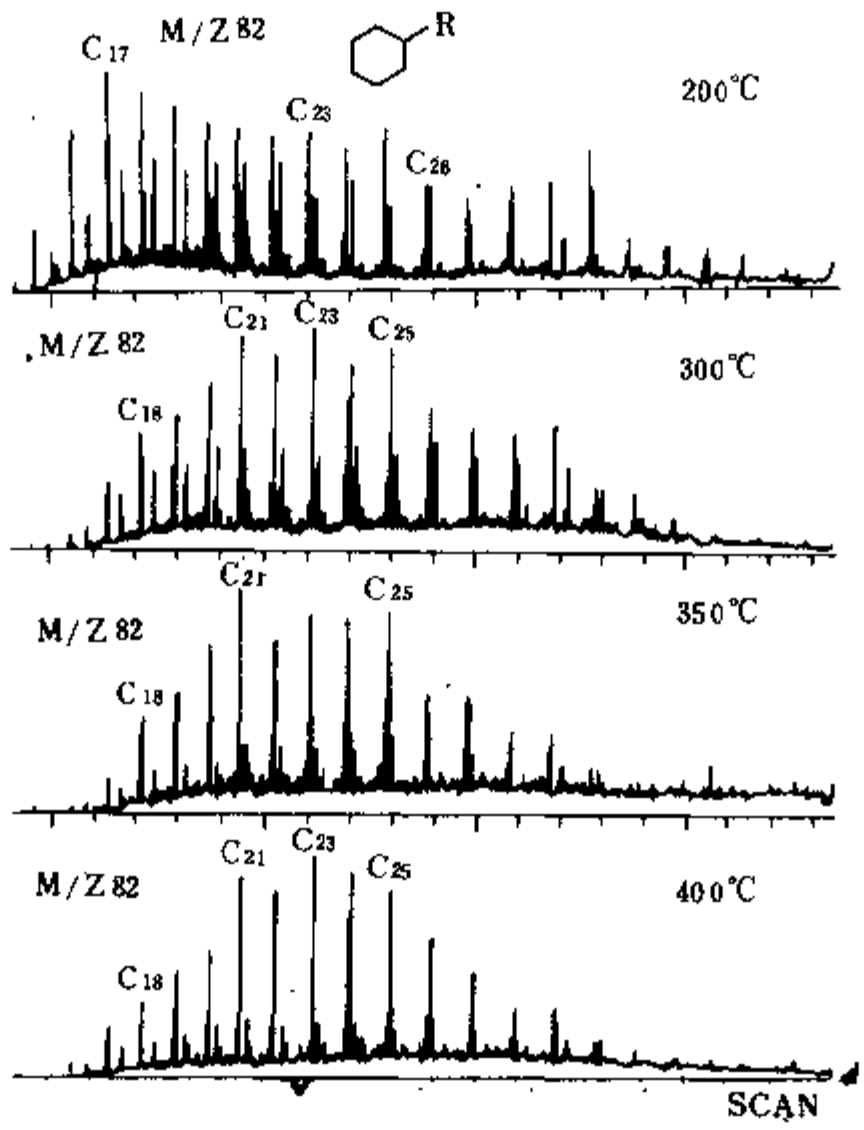


图7　周口泥岩的 M/Z 82质量色谱图

关于 D 环芳构化藿烷的成因，Hussler 等（1984）提出 D 环芳构化8，14-断藿烷是由藿类化合物在热力作用下，C_8～C_{14}位键断裂后演化而成。存在该类化合物是烃源岩成熟的标志，而苯并藿烷仅出现于沉积作用的早期。在黄县褐煤的饱和烃中检测到了 D 环芳构化8，14 断藿烷及 C_{30}藿烯和 $\beta\beta$ 型藿烷，且在芳烃中检测到了 C_{32}和 C_{32}以上苯并藿烷，样品的 R_o=0.46%。这些特征均说明 D 环芳构化的8，14-断藿烷是由热力作用演化而成的观点是不能令人信服的。综合该样品其他资料，作者推测该类化合物的形成可能与细菌的活动有关。

在黄县褐煤中还检测到了一个未见报道的化合物 A（图8），它的基峰为 M/Z365，分子离子为 M/Z406，推测可能为一侧链上存在烯键的 D 环芳构化8，14-断藿烷类化合物。在原始样品中，以 A 为主峰，当加热至300 C温阶时，A 化合物急剧降低。此外，随成熟度升高，C_{29}和 C_{30}D 环芳构化8，14-断藿烷的相对含量也发生了变化。在原始样品中，C_{29}与 C_{30}D 环芳构化8，14-断藿烷的比值为0.62，加热至200 C温阶，该比值基本上无变化，为0.63。加热到300 C温阶，该比值增加到1.02。在350 C温阶，D 环芳构化8，14-断藿烷基本消失（R_o=0.92%）。由此可见，D 环芳构化断藿烷在 R_o 为0.66%左右主要表现为 C_{30}降解为 C_{29}，在 R_o=0.92%，则基本上降解为其他化合物。

6. 甾烷、萜烷

在黄县褐煤原始样品中，含有极高浓度的二萜和三萜类化合物，包括一些藿烯和17β（H）、21β（H）的生物藿烷及少量的重排甾烷。随着加热温阶的升高，正构烷烃大量生成，而且正构烷烃的奇偶优势也随加热温阶的升高而降低（图9）。

在原始样品中，黄县褐煤和茂名油页岩的甾烷、萜烷分布型式有较大的差别。黄县褐煤的

甾烷分布以 C_{29}甾烷为主，C_{27}甾烷/C_{29}甾烷为0.1，藿烷以 $\alpha\beta C_{31}$（22R）藿烷占绝对优势，茂名油页岩甾烷分布以4-甲基甾烷为主峰，萜类以 C_{29}降藿烷+Δ13（18）C_{29}新藿烯为主峰。由此可见，甾烷、萜烷的分布型式包含了烃源岩生源和成岩环境方面的信息。随着成熟度的升高，这些分布型式的差异的分布差异逐渐变小。如它们的藿烷分布型式在300℃温阶时（R_o=0.62%～0.66%），藿烷的分布均转变为以 $\alpha\beta C_{30}$藿烷为主峰的常规分布型式。

本模拟实验还观察到甾烷、藿烷的异构体比值的大小受烃源岩的种类和矿物基质的影响。如在200～350℃温阶，黄县褐煤的 R_o值大于同温阶的茂名油页岩（图9）。但它的 $5\alpha(H)$、$14\alpha(H)$、$17\alpha(H)C_{29}$甾烷20S/(20S+20R)与 $17\alpha(H)21\beta(H)C_{31}$藿烷22S/(22S+22R)成熟度参数均低于茂名油页岩，这可能是由于有机质类型和矿物基质的不同，致使形成甾烷、藿烷异构体的速率不同。据此可以得到一点有益的启示：在应用各类成熟度指标时，一定要考虑到岩石类型和有机质类型的影响。

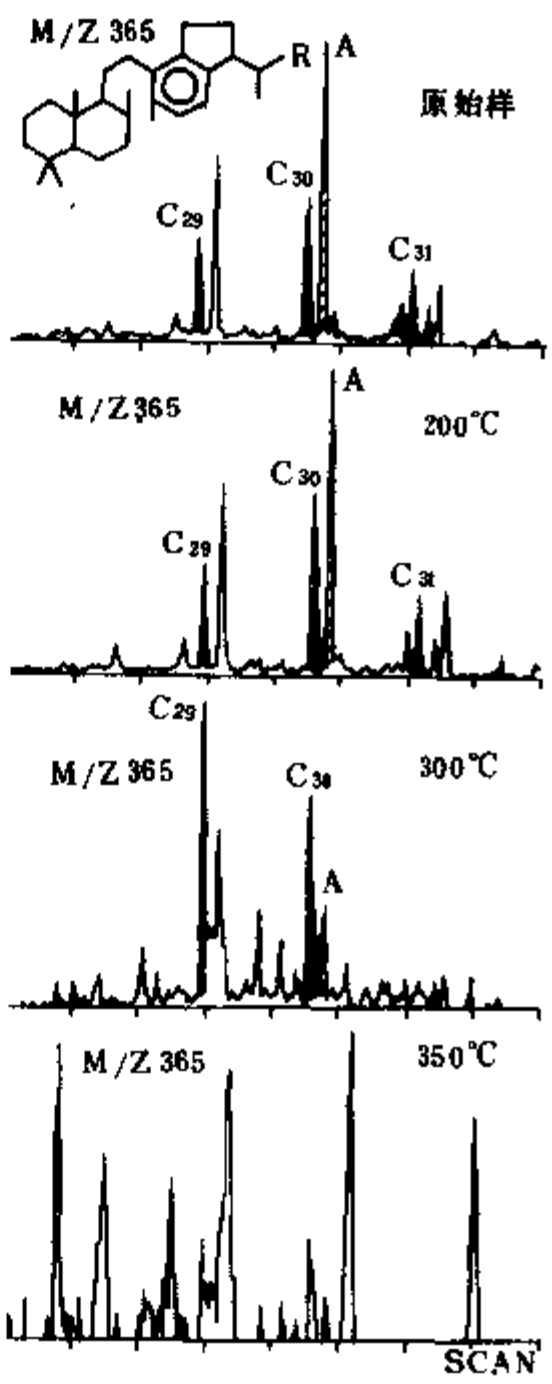


图8 黄县褐煤模拟样品 M/Z 365 质量色谱图

三、结 论

（1）干酪根元素分析、热解及荧光分析资料表明，模拟实验较好地模拟了自然演化的情况，但由于人工模拟实验存在着短时、高温的限制，也使得Ⅲ型干酪根在模拟演化中较之自然演化失氢较快，失氧较慢。

（2）在应用各类成熟度指标时，一定要考虑到岩石成分和有机质类型的影响。在本模拟实验中，有机质类型对较高

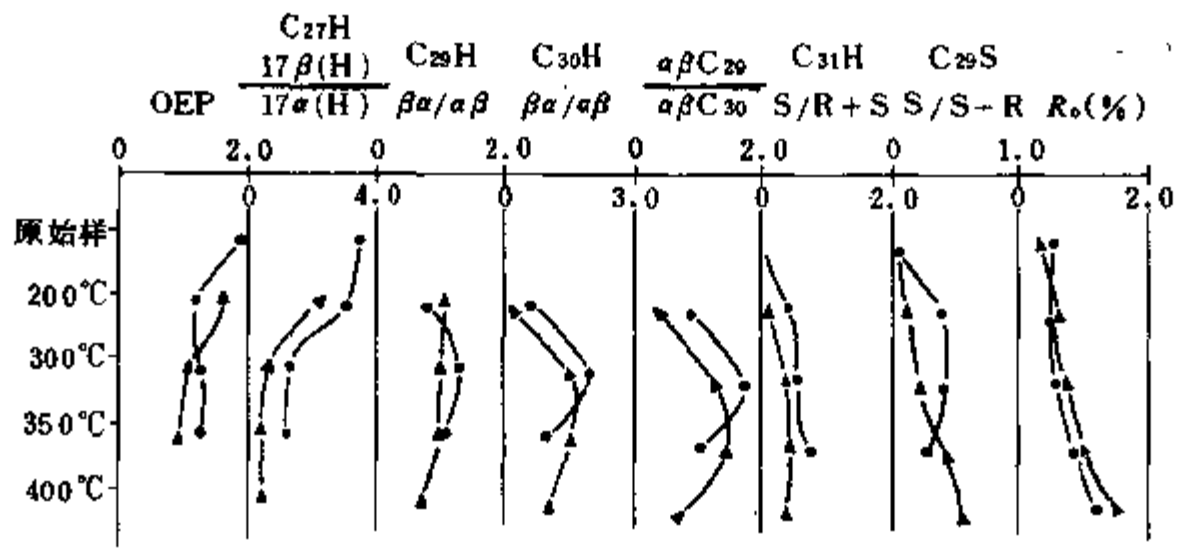


图9 烃源岩不同加热温阶热演化参数变化图

图中H为藿烷；S为甾烷；三角形为黄县褐煤；实圆点为茂名油页岩

成熟度的 R_o值有较大影响。岩石中矿物基质含量直接影响着甾、萜烷异构体比值的大小。由于上述因素的影响，使得在实际成熟度相当的条件下，黄县褐煤的 R_o值大于茂名油页岩，而其

甾烷、藿烷的成熟度参数低于茂名油页岩。

(3) 在低成熟度样品中，甾烷、萜烷的分布型式包含着沉积物的生源等方面的重要信息，但成熟作用使得甾烷、萜烷的分布型式的差异减小。

(4) 烷基环己烷系列随成熟度的升高，奇偶优势降低，并显示出典型的正态分布。

(5)D 环芳构化的断藿烷在 R_o=0.66%左右，主要表现为 C_{30}降解为 C_{29}，而在 R_o=0.92%时，基本上完全消失。

主要参考文献

布鲁克斯，1981，高品文译，有机质成熟作用研究与矿物燃料勘探.北京：石油工业出版社。

侯读杰、王培荣、林壬子、李生杰，1989，茂名油页岩裂解气轻烃组成和热演化特征，江汉石油学院学报，11 (4)，7～11。

侯读杰、王培荣、林壬子、李生杰，1992，黄县褐煤中二萜类的分布和热演化特征，石油学报，13 (3)，27～35。

李生杰，1988，褐煤煤化作用的加压加热模拟实验及其意义，石油实验地质，10 (1)。

王培荣、侯读杰、林壬子，1992，黄县褐煤抽提物的多环芳香烃，科学通报，3，237～241。

Fowler, M. G. *et al.*, 1986, Monocyclic alkanes in ordovician organic matter, Org. Geochem., 10, 815～823.

烃源岩排烃的模拟实验研究

侯读杰　林壬子　王培荣

本文对黄县褐煤、茂名油页岩进行了热模拟实验。根据对模拟实验的产物分析，取得了一些认识：①排出烃的nC_{21}/nC_{22}^{+}比残留烃要高。甾萜烷，尤其是C_{27}/C_{29}甾烷及C_{29}萜烷、C_{30}萜烷的$\beta\alpha/\alpha\beta$值具有较大的差异。相对于其他多环芳烃，低分子量的萘系列、联苯系列、芴系列优先排出。重质芳烃组分如芘、䓛系列、荧蒽系列则难于运移；②通过对不同温阶残留烃与排出烃的纵向对比研究，发现随排烃量的增加，它们之间的差别变小。

对石油排烃过程的研究是有机地球化学研究的一个重要内容，此项研究已引起了石油地质学家和有机地球化学工作者的高度重视。众所周知，排烃过程是一个漫长的地质过程，而且影响烃类成分的地质因素较多，所以直接对地质体中的排烃过程进行研究尚有一定的难度，而排烃的模拟实验研究可以简化影响它的地质因素，因此对排烃的研究具有独特的优越性。本文选择了茂名油页岩和黄县褐煤两类烃源岩进行生烃和排烃的模拟实验，以探讨排烃过程的组分分馏效应及排出烃与残留烃的差异。

一、样品与实验

茂名油页岩选自茂名金塘矿区下第三系油柑窝组，其有机碳含量为5.68%，镜下鉴定和元素分析证实为Ⅱ型干酪根。黄县褐煤样品取自黄县煤田北皂矿井下第三系黄县组，镜下鉴定有机质类型为Ⅲ型。样品的模拟实验在地质矿产部石油地质综合大队研制的有机岩热解仪上进行。该模拟实验装置主要由热解室、控温系统、控压系统和产物收集计量系统组成。通过模拟实验产生了两类产物：一类是不同温阶下从原始样品中排出的产物，称为排出烃；另一类是残留于样品中的可溶有机质，称为残留烃。笔者对排出烃和残留烃进行了地球化学分析和研究。

二、结果与讨论

（一）排出烃与残留烃的对比研究

1. 正构烷烃和类异戊间二烯烷烃

从所做的分析结果来看，黄县褐煤模拟产物排出烃中饱和烃所占的百分比明显高于残留烃。如在300℃温阶黄县褐煤排出烃中饱和烃占16.66%，芳烃占8.5%；残留烃中饱和烃占11.92%，芳烃占15.43%（表1）。据研究，排烃过程主要取决于分子的大小和分子的结构（Leythaeuser *et al.*，1980）。Young及McLver（1977）在实验中发现，就已知的碳数范围而言，吸附的趋势为正构烷烃<异构烷烃<环烷烃<芳烃，对同类的烃而言，吸附力随碳数的

增加而增加。整个排烃过程为一吸附/解析的动态平衡过程，受该过程的影响，使得不同的排烃阶段，排出烃与残留烃的族组成差异不同。在排烃初期差异较大，如黄县褐煤的饱和烃/芳香烃差值达1.20以上，而在排烃高峰期和排烃后期，二者族组成差异逐渐减小。

表1 模拟实验饱和烃地球化学参数表

样品	类别	饱和烃（%）	芳烃（%）	饱和烃/芳烃	OEP	$\frac{nC_{21}^{-}}{nC_{22}^{+}}$	$\frac{Pr}{Ph}$
黄县褐煤（300℃）	残留烃	11.92	15.43	0.78	1.09	0.22	1.17
	排出烃	16.66	8.50	1.95	1.08	7.15	2.73
黄县褐煤（350℃）	残留烃	14.93	16.67	0.90	0.90	0.34	0.20
	排出烃	16.63	10.39	1.60	1.04	1.54	1.45
茂名油页岩（300℃）	残留烃	—	—	—	1.30	0.13	2.77
	排出烃	—	—	—	1.04	6.01	5.39
茂名油页岩（350℃）	残留烃	—	—	—	1.23	0.26	0.54
	排出烃	--	--	--	1.15	3.50	1.86

从正构烷烃的分布来看，排出烃与残留烃也存在着较大的差别。总的来说，在排出烃中相对富集短链（$n<20$）的正构烷烃（图1）。如在300℃温阶，黄县褐煤排出烃 nC_{21}^{-}/nC_{22}^{+}值为7.15，残留烃则为0.22；茂名油页岩排出烃的 nC_{21}^{-}/nC_{22}^{+}值为6.01，残留烃仅为0.13。值得注意的是，就低碳数的正构烷烃（$n<16$）占整个正构烷烃的百分比而言，茂名油页岩排出烃高达30.49%，而黄县褐煤排出烃仅为13.31%。这到底是由于有机母质的类型不同，还是由于二者的矿物基质的种类与含量不同，尚需进一步研究。在加热至350℃温阶，排出烃与残留烃的差异变小（图1），这可能与其排烃的机制有关。

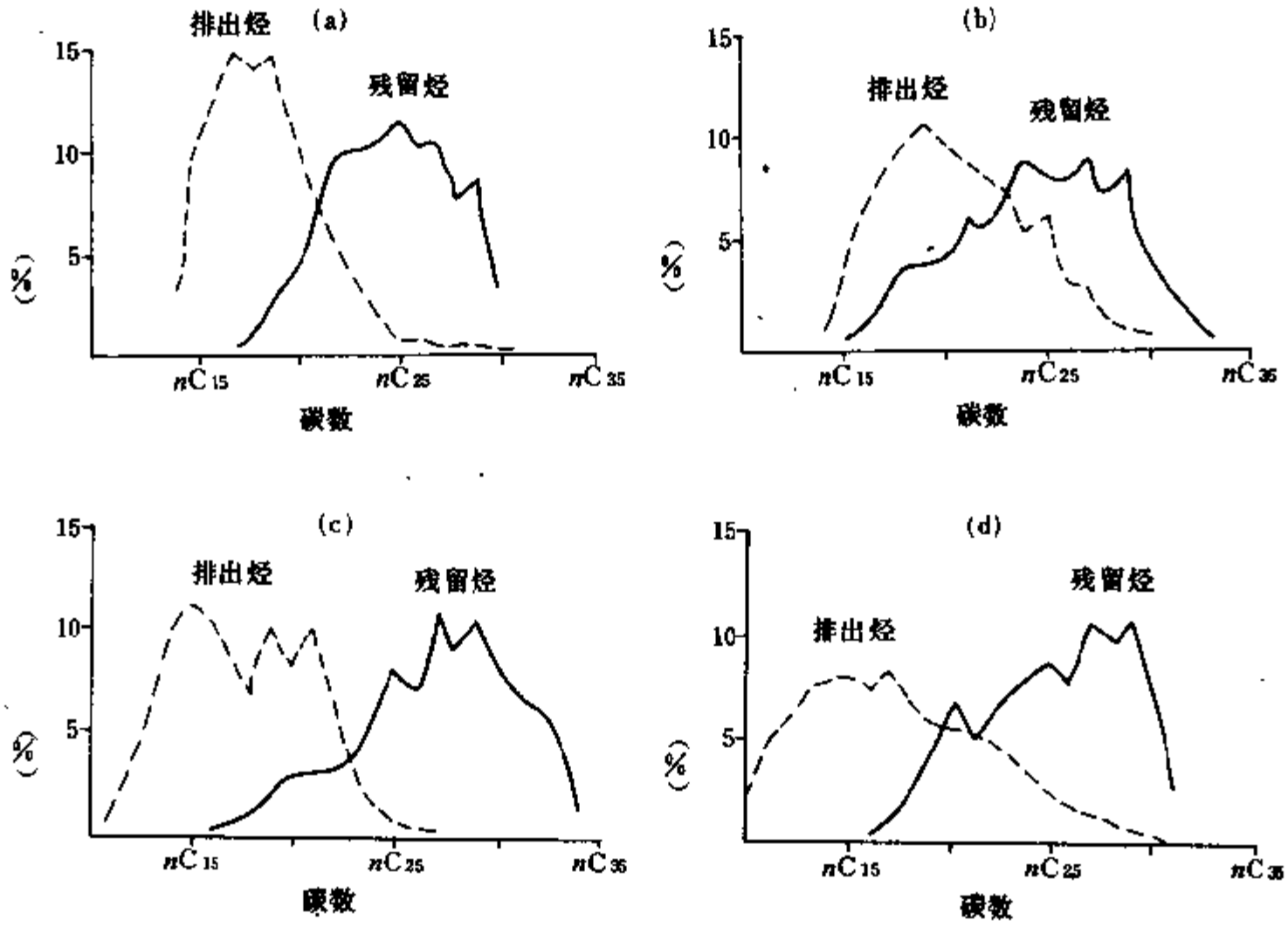


图1 黄县褐煤和茂名油页岩排出烃与残留烃正构烷烃分布图

(a) 300℃时黄县褐煤；(b) 350℃时黄县褐煤；(c) 300℃时茂名油页岩；(d) 350℃时茂名油页岩

黄县褐煤和茂名油页岩排出烃的 Pr/Ph 均大于残留烃。这可能是由于姥鲛烷比植烷易于运移所致。其中茂名油页岩 Pr/Ph 的差异较黄县褐煤大。如在300℃温阶，茂名油页岩排出烃与残留烃的 Pr/Ph 值之差为2.62，黄县褐煤的差值为1.56。这与茂名油页岩中含有较多的粘土矿物基质有关。

2. 甾萜类化合物

相对于正构烷烃，甾萜烷生物标志化合物不易于运移，致使排出烃中甾萜烷的浓度很低，故采用检测灵敏度较高的 MID 采集方式对排出烃的饱和烃组分进行色谱-质谱分析。

茂名油页岩在300℃及350℃温阶排出烃中仅检测了极微量的甾类化合物，不足以定量，故在此不进行讨论。萜类化合物表现为在残留烃中明显地富集17β（H）21α（H）莫烷系列化合物，造成在残留烃中成熟度低的假象。如在350℃温阶，茂名油页岩残留烃 $C_{30}\beta\alpha/\alpha\beta$ 比值为1.10，排出烃仅为0.52。黄县褐煤排出烃与残留烃萜类分布也呈现出同样的规律性（图2）。据田世澄和孙尚如（1989）对河南泌阳凹陷泌90井靠近砂岩的泥岩与中心的泥岩对比研究表明，$\alpha\beta$ 型藿烷比 $\beta\alpha$ 型莫烷更加容易运移。模拟实验的结果与此类似（表2）。

表2　模拟实验产物甾萜烷化合物地球化学参数表

样　品	类　别	5α 甾烷 $\frac{C_{27}}{C_{29}}$	C_{29}甾烷 $\frac{20S}{20S+20R}$	C_{29}甾烷 $\frac{\alpha\beta\beta}{\alpha\alpha\alpha+\alpha\beta\beta}$	C_{29}萜烷 $\frac{\beta\alpha}{\alpha\beta}$	C_{30}萜烷 $\frac{\beta\alpha}{\alpha\beta}$	$\alpha\beta$ 藿烷 $\frac{C_{29}}{C_{30}}$
黄县褐煤（300℃）	残留烃	0.08	0.16	0.23	1.08	1.62	1.34
	排出烃	1.00	0.29	0.33	0.31	0.23	0.40
黄县褐煤（350℃）	残留烃	0.35	0.38	0.43	1.04	1.54	1.42
	排出烃	1.13	0.22	0.34	0.51	0.46	1.03
茂名油页岩（300℃）	残留烃	—	—	—	1.31	2.22	1.87
	排出烃	—	—	—	-	—	—
茂名油页岩（350℃）	残留烃	—	—	—	1.12	1.10	1.13
	排出烃	—	—	—	0.63	0.52	0.86

黄县褐煤的排出烃与残留烃的甾烷化合物差别也比较大，在300℃温阶，排出烃中 C_{27}甾烷/C_{29}甾烷达1.0，而残留烃仅为0.08，二者相差近13倍。随温阶升高，排烃量增加，差值逐渐减小。黄县褐煤 C_{29}甾烷20S/(20S+20R)及 $\alpha\alpha\alpha/(\alpha\alpha\alpha+\beta\beta\beta)$指标在排烃初期（300℃温阶）比残留烃大0.1左右，随加热温阶升高（在350℃温阶），残留烃反过来比排出烃要大。这可能有两个原因：①随排烃过程的继续，组分分馏效应降低；②残留烃在模拟实验装置内所受热力作用的时间比排出烃长。

总的来说，排烃过程对甾萜烷化合物的分布模式和含量均有较大的影响。粘土矿物基质含量的多少对甾萜类化合物分布模式影响不大，但对其含量影响极大。如茂名油页岩残留烃中富含甾类化合物，而其排出烃中甾类化合物的浓度极低。

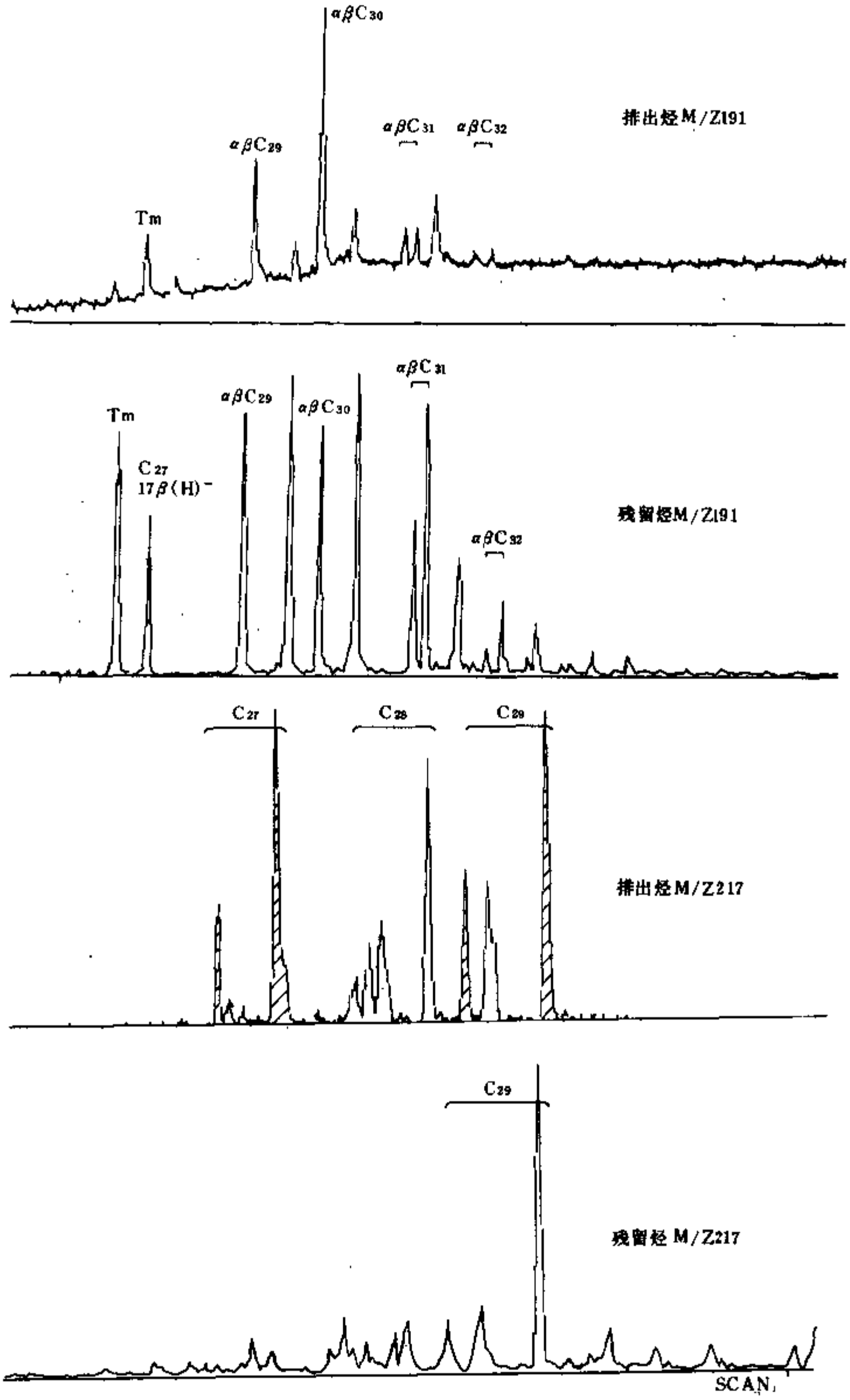


图2　黄县褐煤加热至300℃温阶残留烃与排出烃的甾、萜烷分布对比图

3. 芳烃化合物

芳烃化合物是近年来引起人们日益重视的一种化合物，由于芳烃化合物的环数分布宽（从二环到五环），蕴含着丰富的地球化学信息，且芳烃化合物的热稳定性高，资料易于取得，因而应用芳烃化合物研究排烃过程具有一定的现实意义。

从芳烃化合物的宏观组成来看（表3），易于运移的轻质芳烃组分如萘系列、芴系列和氧芴系列，在排出烃中所占的百分比远高于残留烃，而在残留烃中相对富集不易运移的重质芳烃组分如芘、苝、䓛、蒽等化合物。如图3所示，黄县褐煤排出烃的芳烃中萘系列化合物的含量远远高于残留烃，二者之差达20%～30%。从芳烃的环数组成可以更明显地看出这种差别，排出烃的芳烃环数组成以二环和三环为主，而残留烃的芳烃环数组成以三环和四环为主，且含有较高浓度的不同芳构化程度的奥利烷骨架化合物。茂名油页岩排出烃与残留烃的萘系列差别更大，二者之差达20%～60%。

表3　模拟实验产物芳烃宏观组成（%）表

样品	类别	萘系列	菲系列	芘系列	蒽	苝	联苯系列	䓛系列	芴系列	氧芴系列	荧蒽	二环芳烃	三环芳烃	四环芳烃	五环芳烃
黄县褐煤	残留烃	8.6	61.6	6.4	0.4	1.3	0	11.9	1.1	0	1.1	8.6	63.1	25.9	2.5
（300℃）	排出烃	28.5	46.7	1.7	1.4	0	4.9	0.9	8.0	4.3	0.7	33.9	61.1	4.8	0.2
黄县褐煤	残留烃	4.0	44.0	9.7	1.2	1.0	1.1	18.1	3.2	4.4	0.9	5.1	52.8	37.6	4.4
（350℃）	排出烃	36.9	40.4	2.1	1.4	0	1.4	0.7	7.7	6.5	0.4	38.3	56.0	5.6	0.1
茂名油页岩	残留烃	20.4	51.2	5.7	0.3	0.2	0	11.2	1.8	0	0.6	20.4	53.2	24.3	2.0
（300℃）	排出烃	43.1	31.8	8.0	1.9	0	0.3	0.5	2.2	4.0	3.6	44.6	41.0	14.4	0.1
茂名油页岩	残留烃	0.8	25.3	13.0	0.2	0	0.3	29.6	1.21	0.6	1.0	1.1	28.0	61.1	9.9
（350℃）	排出烃	62.5	13.0	1.6	1.1	0	2.7	1.3	4.1	4.2	0.2	66.9	28.1	4.9	0.1

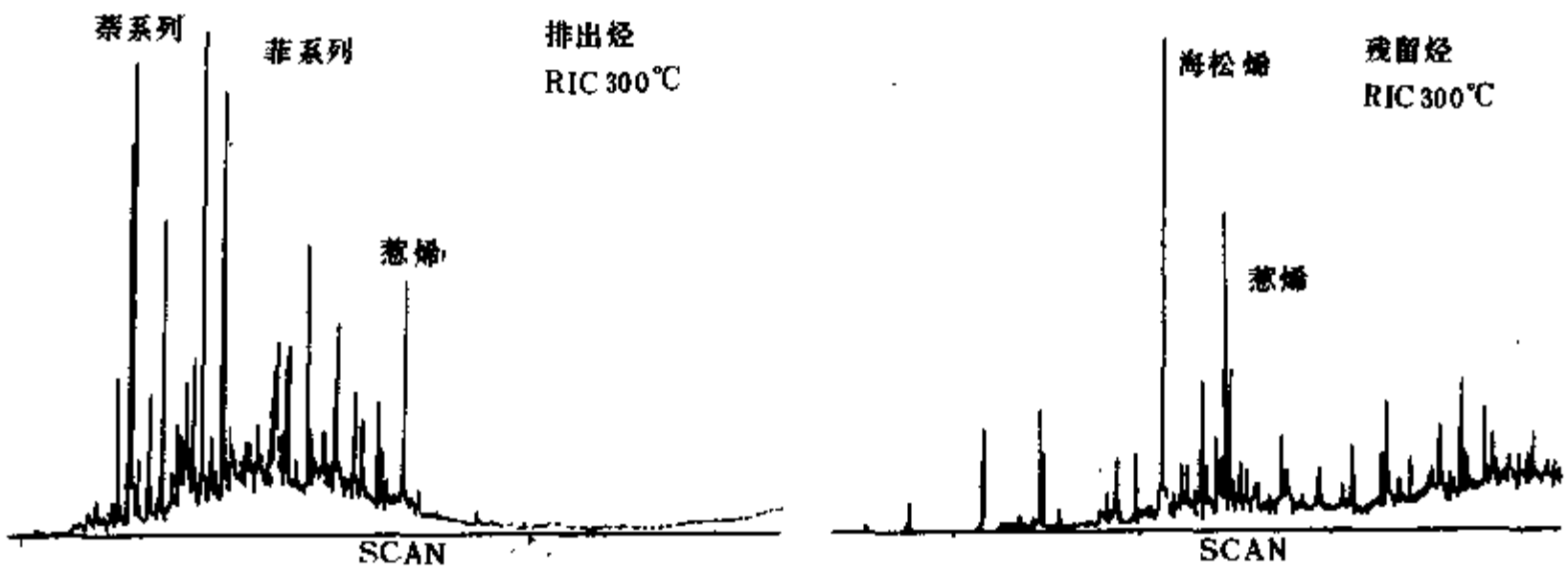


图3　黄县褐煤加热到300℃温阶残留烃与排出烃芳烃的 RIC 对比图

据 Snyder（1968）研究，由于烷基取代芳烃中的烷基，致使整个芳核的电子云密度较大，造成了被烷基取代的芳烃比未取代芳烃的吸附性要高。从黄县褐煤来看，虽然菲系列化合物在排出烃与残留烃中所占的百分比近似，但其组成则有较大的差别。如在300℃温阶，排出烃中

菲占整个菲系列的28.78%，甲基菲占27.93%，C_2-菲占26.06%；残留烃中，菲占整个菲系列2.89%，甲基菲占11.58%，C_2-菲占46.5%，说明随烷基化程度的增加，它的吸附性增强，因而不易于运移。

为了进一步研究排烃过程中各个单体芳烃化合物的分馏效应，计算了一些环数相近的芳烃化合物比值，如芘/蒽、芘/苯并蒽等。计算结果表明：芘/蒽、芘/苯并蒽排出烃大于残留烃，说明芘较蒽和苯并蒽易于运移。

（二）排烃效应的地球化学识别

(1) 排烃的贫化效应常造成烃源岩氯仿沥青 A 的显著降低。在相应的成熟度条件下，如果氯仿沥青 A/总有机碳明显降低，则很有可能为排烃效应所致。

(2) 排烃效应常使残留烃的族组成中非烃和沥青质所占的百分比增加。

(3) 排烃效应可使得甾、萜烷参数出现异常，如在较高的成熟度条件下，残留烃中 C_{30}萜烷 $\beta\alpha/\alpha\beta$ 值仍很高。

(4) 在较高的成熟度条件下，残留烃中萘、联苯、芴等系列二环轻质芳烃化合物所占的百分比较低，而四环和五环芳烃化合物所占百分比较高。

如果残留烃中出现以上特征，可结合地质条件，对一些地球化学参数进行详细的分析，就能较好地识别烃源岩的排烃效应。

三、模拟实验的排烃机理初探

通过对几类烃源岩的排烃研究，认为煤系地层也能够排烃，煤的排烃与生油岩的排烃过程有一定的相似性，也发生组分分馏效应。

总的来说，排烃的关键，除了有利的排驱通道外，主要取决于烃源岩的孔隙含油饱和度。据 England 等（1987）研究，要使烃类排出，需要有50%的孔隙被石油所润湿。从模拟实验的结果来看，黄县褐煤的有机质丰度较高，单位体积岩石生成的烃类较多，岩石中的孔隙易于被石油所润湿，发生排烃作用的时间较早（图4，表4）。据 Taulkder 等（1985）对 Mahalkam 三角洲中煤层的排烃研究同样证实，由于煤层中的烃类易于达到排出的临界值，发生排烃作用的时间较早，可以在比粘土层浅的位置排出。这与模拟实验的结果是一致的。另外，由于煤中缺少粘土矿物基质，因此黄县褐煤排烃高峰也较茂名油页岩早。

表4　烃源岩不同温阶累积排油率（kg·烃/t·岩石）

样品	总有机碳（%）	200℃	300℃	350℃	400℃	450℃	500℃	550℃	备　注
茂名油页岩	9.68	0.018	0.139	0.198	0.252	0.258	0.295	0.31	
茂名油页岩	5.06	0	0.044	0.22	0.528	0.616	0.616	0.616	
黄县褐煤	58.26	0.002	0.053	0.112	0.135	0.14	0.14	0.14	
周口泥岩	0.7	0	0	0.014	0.183	0.36	0.45	0.5	未去碳酸盐
周口泥岩	>0.7	0	0	0	0.05	0.8	0.85	0.85	去除碳酸盐

注：表中资料引自李生杰、全书进等

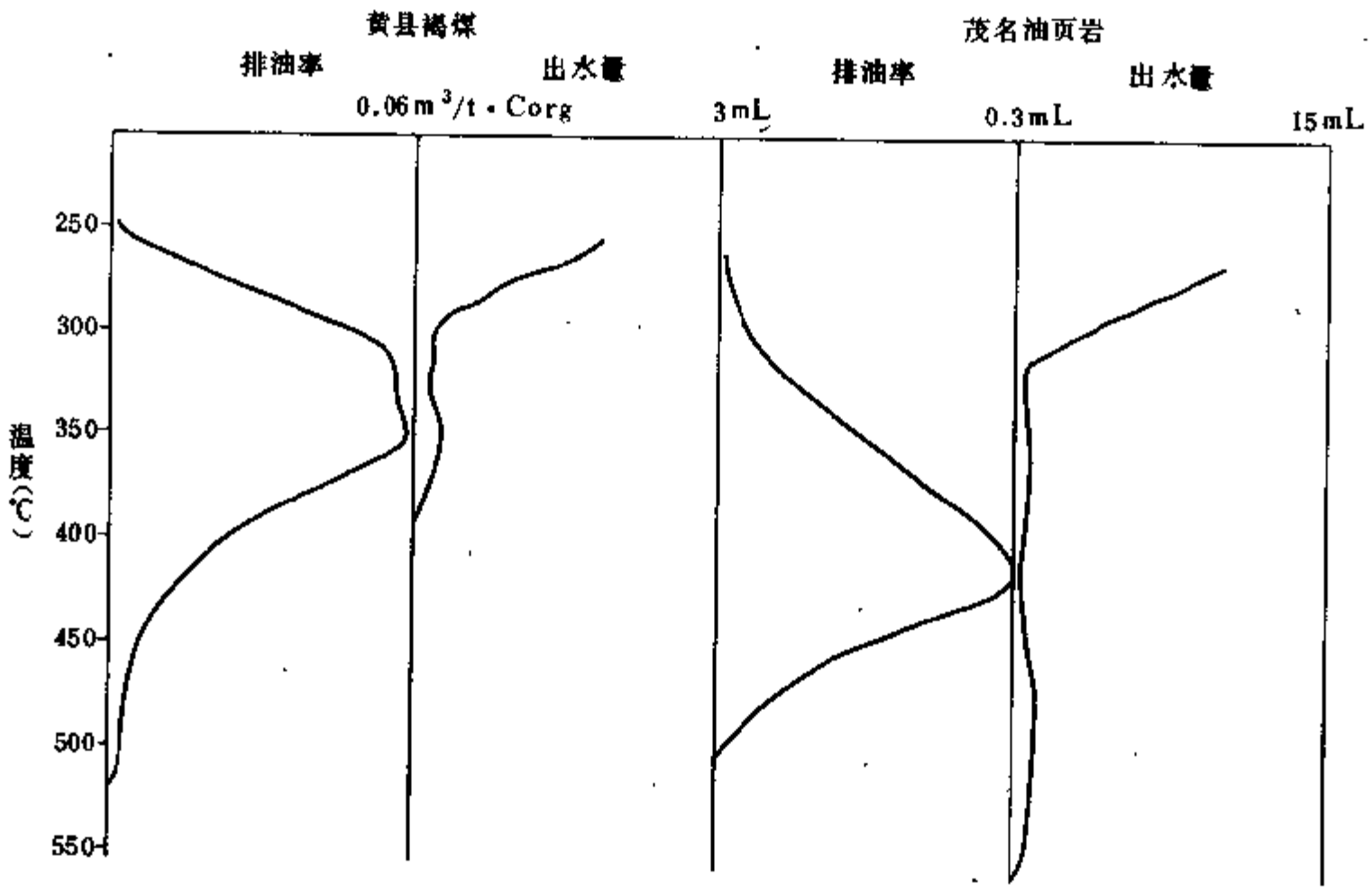


图4　烃源岩模拟实验的排烃曲线图

从表4中可以看出，两个茂名油页岩，有机质丰度高者在200℃温阶开始排烃，低者在300℃温阶开始排烃。周口泥岩由于有机质丰度低，排烃更晚，在350℃温阶才开始排烃。同时，对周口泥岩进行了两次模拟实验，经分析，周口泥岩中含有较高的碳酸盐成分（约占整个矿物基质的21%），未去除碳酸盐的原样在350℃温阶才开始排烃；去除碳酸盐后，在400℃温阶开始排烃。去除碳酸盐成分后使样品的有机质丰度增加，对排烃是有利的，但其排烃反而推迟。这与矿物基质有关。Espitalie（1982）对矿物与烃类吸附性研究表明：吸附性从大到小依次是膨润土、高岭石、蒙脱石、伊利石，而石膏及碳酸钙对烃类吸附性最小，所以碳酸盐矿物基质的存在对排烃是极为有利的。

综合模拟实验的结果表明，在刚开始模拟时，由于负载的增加，造成孔隙水的大量排出。此时，烃源岩已开始生烃，形成的油和水几乎不完全相溶，为两个相态，少量的烃类随水排出。绝大多数烃依然保存在烃源岩的孔隙空间中。随加热温阶的进一步升高，烃源岩的孔隙水已基本排出(如黄县褐煤在300～350℃温阶排水量占整个排水量的90%以上)。由于生烃作用，干酪根的体积减小，整个烃源岩孔隙被油相所润湿，孔隙空间的毛细管力很小，烃类呈单相态排出。

从模拟实验结果可以看出，黄县褐煤为Ⅱ型有机质，仍能产油；而有些Ⅱ型干酪根的泥岩仅能产气，其关键原因是有机质丰度。一般的Ⅲ型干酪根泥岩，由于有机质丰度低，产的油量少，不易于运移，而产的气体相对容易运移，因而在过去常把这类烃源岩看作气源岩。

四、结　论

(1) 排出烃中短链正构烷烃含量较高，nC_{21}^{-}/nC_{22}^{+}远高于残留烃。甾萜烷的分布也有一定的差别，特别是C_{27}甾烷/C_{29}甾烷、C_{29}萜烷和C_{30}萜烷的$\beta\alpha/\alpha\beta$值差异较大。

(2) 在芳烃系列化合物中，萘、联苯、芴系列相对易于运移，而芘、䓛系列、荧蒽等重质芳烃组分不易于运移。其中芘比䓛和苯并蒽易于运移，因而芘/䓛、芘/苯并蒽可以作为判别油气运移的参数。

(3) 通过对不同温阶排烃的纵向研究发现，烃源岩排烃的组分分馏效应逐渐降低，这种排烃的模式和 Leythaeuser(1987)提出的烃类排出由组分分馏到无组分分馏的机理是一致的。

主要参考文献

侯读杰、王培荣、林壬子、李生杰、1989，茂名油页岩裂解气的轻烃组成和热演化特征，江汉石油学院学报，17 (5)，33～38.

卢书锷、1987，泥质沉积物排烃模拟，石油实验地质，9 (1)，22～33。

Bonilla, J. V., Engel, M. H., 1988. Chemical alteration of crude oils during simulated migration through quartz and clay minerals, Org. Geochem. 13, 503～512.

Durand, 1988, Understanding of HC migration in sedimentary basin, Org. Geochem., 13, 445～459.

Zhaoan Fan, Philp, R. P., 1987, Laboratory biomarker fractionation and implication for migration studies, Org. Geochem., 11 (3), 169～175.

Zhusheng Jiang, Philp, R. P., Lewis, C. A., 1988. Fractionation of biological markers in crude oils during migration and the effects on correlation and maturation parameters, Org. Geochem. 13, 561～571.

Leythaeuser, D., Radke, M., Willsch, H., 1988. Geochemical effects of primay migration of petroleum in Kimmerge source rocks from Brae field area, North Sea, Ⅰ. Molecular composition of alkyl naphthalenes, phenanthrenes, benzo-and dibenzothiophenes, Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 2879～2891.

Leythaeuser, D., Littke, R., Radke, M., Schaefer, R. G., 1988. Geochemical effects of petroleum migration and expulsion from Toarcian source rocks in the Hills syncline area, NW—Germany, Org. Geochem., 13, 489～502.

饱和烃生物标志化合物

陆相湖盆沉积物和原油中的甲藻甾烷

侯读杰　王铁冠

在对低熟原油和源岩的研究中，作者在临清坳陷的德州凹陷和苏北盆地洪泽凹陷原油和源岩中检测到高丰度的甲藻甾烷。结果表明，甲藻甾烷可作为甲藻生源输入的良好指标。甲藻甾烷的分布可作为油源对比的良好指标。作者提出了陆相湖盆中甲藻甾烷的两种可能成因：①由于陆相湖盆存在与海相环境相似的生态系统，从而存在甲藻甾烷的生源母质。②由于第三纪的海侵造成了这种分布。

甾类化合物是普遍存在于化石燃料和沉积物中的一类生物标志物。它主要来源于植物、动物和细菌中的甾醇类，特别是真核生物隔膜中的类脂化合物成分（Tissot and Welte，1985）。4，23，24-三甲基胆甾烷（又称为甲藻甾烷）是一类具有特殊链结构的甾烷标志物，因为其具有特殊的生源意义而受到人们的重视。Summons（1987）在对海相和陆相源岩与原油中的C_{30}甾烷组成进行对比时发现，三叠系—下白垩统海相源岩和原油主要为4-甲基，24-乙基胆甾烷和甲藻甾烷，而未成熟非海相油页岩和原油中C_{30}甾烷仅以4-甲基，24-乙基胆甾烷占优势。Goodwin（1988）在富含甲藻的海相沉积物中检测到甲藻甾烷，并认为甲藻甾烷是海相沉积环境的标志。作者在近些年来对我国东部陆相湖盆低熟原油和源岩的研究中，在临清坳陷德州凹陷沙河街组和苏北盆地洪泽凹陷阜宁组低熟源岩和原油中检测到相对丰富的甲藻甾烷标志物。这种在陆相地层中检测到甲藻甾烷类标志物尚属罕见，作者结合源岩和原油的其他特征，对它们的地质及地球化学意义进行简要的讨论和剖析。

一、实验条件

岩样的氯仿抽提物和原油采用常规的柱色层方法分离出饱和烃，在Finnigan-MAT TSQ-45型GC/MS/MS/DS系统上进行色谱-质谱分析。色谱柱采用SE-54石英弹性毛细管柱（30m×0.25mm i.d.）。载气用氦。升温程序：100℃，恒温2min，100～220℃升温速率4℃/min，220～300℃升温速率2℃/min。电子轰击源，离化电压70eV。

二、结果与讨论

1. 化合物鉴定

在洪泽凹陷管镇次凹阜四段低熟源岩和原油及德州凹陷德南洼陷沙一段、沙三段和沙四段低熟源岩与原油中均检测到甲藻甾烷类标志物，如图1和表1所示。

由于样品中甲藻甾烷比较丰富，这些甲藻甾烷均能取得比较清楚的质谱图。D1～D8峰质谱图均具有如下3个共同的特征：①具有较强的M/Z98碎片峰；②M/Z 231碎片离子强，在D2，D3，D5峰构成基峰，且M/Z 231≫M/Z232；③均具有较强的M/Z 414分子离子峰和M-

15 (M/Z 399) 碎片峰，M/Z 163>M/Z 165。其中 D1～D4 峰的 M/Z 123 碎片离子相对强度较弱，M/Z 123≤M/Z 163，D5～D8 峰具有较强的 M/Z 123 碎片离子，M/Z 123>M/Z 163。根据它们的质谱图和保留时间，并结合发表的资料，鉴定的甲藻甾烷构型如表 1 所示。D1～D4 主要参考了 Peters 和 Moldowan 发表的根据合成标样鉴定的甲藻甾烷异构体。D5～D8 峰根据质谱特征和 Sinnighe Damste 发表的文献资料，鉴定为 4β，23，24-三甲基胆甾烷，其 23，24 碳位的立体构型参照 4α，23，24-三甲基胆甾烷的出峰顺序，因而鉴定的 23，24 碳位的立体构型仅仅是初步的，有待于今后进一步验证。

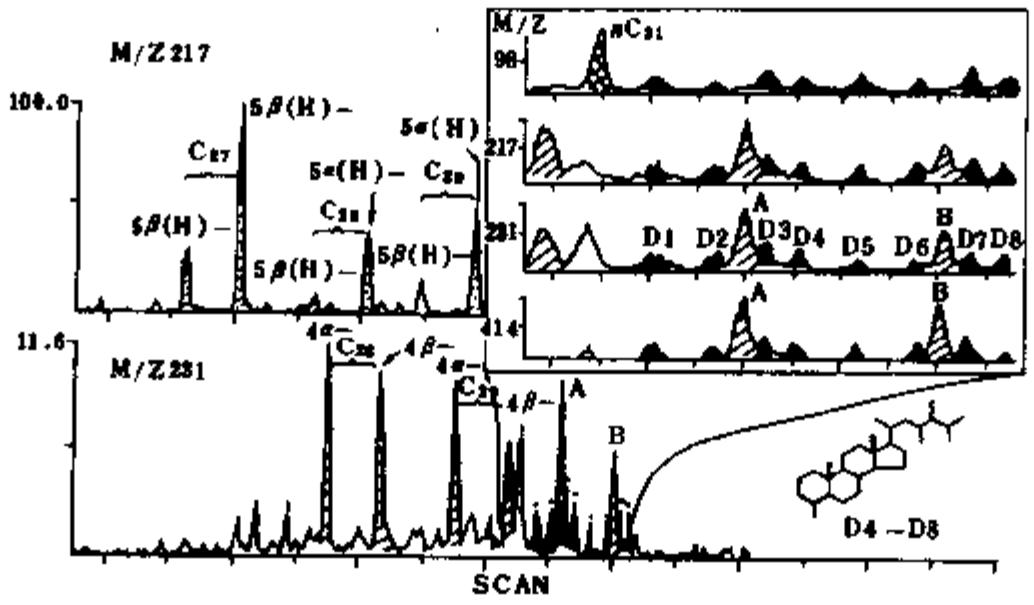


图 1　甲藻甾烷的质量色谱图

以德 1 井 1891.7m 泥岩为例

表 1　烃源岩和原油中 C_{30}甾烷鉴定表

峰号	分子式	分子量	保留指数	化合物名称	鉴定依据
D1	$C_{30}H_{54}$	414	3 113.5	4α，23S，24S-三甲基胆甾烷 20R	Peters，Moldowan，1993，MS
D2	$C_{30}H_{54}$	414	3 128.1	4α，23S，24R-三甲基胆甾烷 20R	Peters，Moldowan，1993，MS
D3	$C_{30}H_{54}$	414	3 140.4	4α，23R，24S-三甲基胆甾烷 20R	Peters，Moldowan，1993，MS
D4	$C_{30}H_{54}$	414	3 148.3	4α，23R，24S-三甲基胆甾烷 20R	Peters，Moldowan 1993，MS
D5	$C_{30}H_{54}$	414	3 161.8	4β，23S，24S-三甲基胆甾烷 20R	Sinninghe Damste *et al.*，1993，MS
D6	$C_{30}H_{54}$	414	3 174.2	4β，23S，24R-三甲基胆甾烷 20R	Sinninghe Damste *et al.*，1993，MS
D7	$C_{30}H_{54}$	414	3 187.6	4β，23R，24R-三甲基胆甾烷 20R	Sinninghe Damste *et al.*，1993，MS
D8	$C_{30}H_{54}$	414	3 195.5	4β，23R，24S-三甲基胆甾烷 20R	Sinninghe Damste *et al.*，1993，MS
C	$C_{30}H_{54}$	414	3 133.3	24-正丙基胆甾烷	Moldowan，1985
A	$C_{30}H_{54}$	414	3 134.8	4α-甲基，24-乙基胆甾烷 20R	Peters，Moldowan，1993，MS
B	$C_{30}H_{54}$	414	3 180.9	4β-甲基，24-乙基胆甾烷 20R	Peters，Moldowan，1993，MS

2. 地质意义

4-甲基甾烷虽然主要与湖相或海相中的浮游植物，尤其是甲藻类有着明显的成因联系，但在其他藻类或细菌如甲烷菌中也能合成 4-甲基甾醇。甲藻甾烷的先质 4α，23，24R-三甲基 5α(H)-胆甾-22 烯-3-醇仅在甲藻中检测到，而且存在于现代和古代的沉积物中，因而在沉积物和原油中的甲藻甾烷可作为良好的分子化石，指示着甲藻生源输入的贡献。

洪泽凹陷的阜四段及德州凹陷的沙一段—沙四段源岩中均检测到相对丰富的甲藻甾烷，这与源岩的其他地球化学特征是一致的，如它们均为半咸水-咸水沉积环境，源岩中存在着丰富的藻类显微组分等。从国外的文献资料来看，甲藻甾烷均出现在海相沉积物中，在陆相地层中出现丰富的甲藻甾烷尚未见文献报道。作者推测这种情况有两种可能的成因：一是在陆相半咸水-咸水环境也存在着甲藻类，由于它们与海相具有类似的生态环境；二是由于海侵的影响，裘松余等（1994）根据古生物资料，特别是有孔虫、沟鞭藻、钙质超微化石等研究，认为在渤海湾沉降区的沙河街期和苏北盆地阜宁期发生过海侵，且水平面的升降也与全球范围的海侵吻合。因此洪泽凹陷阜宁组和德州凹陷源岩与原油中的甲藻甾烷也不能排除这种可能性，即甲藻甾烷是海侵作用的产物。有意义的是在源岩中同样检测到了低丰度的 24-正丙基胆甾烷，在文献中 24-正丙基胆甾烷作为典型海相生物标志物，本研究结果表明它可能与甲藻甾烷具有相似的成因。

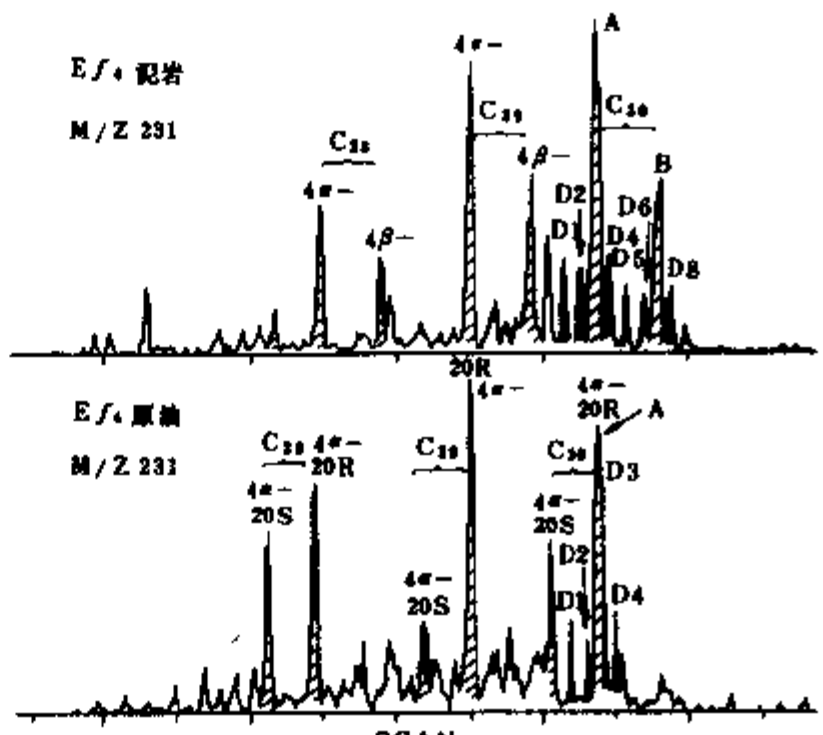


图 2　洪泽凹陷原油和源岩的 M/Z 231 质量色谱图

作者在德州凹陷和洪泽凹陷低熟原油中检测到了甲藻甾烷。以洪泽凹陷为例，源岩中的甲藻甾烷为 D1～D8，存在着 4α 和 4β 两个构型，而原油中的甲藻甾烷为 D1～D4，仅存在 4α 构型（图 2），这可能与 4β，23，24-三甲基甲藻甾烷的热稳定性极低有关。同时，原油中的甲藻甾烷作为可靠的生物标志物不仅指示着甲藻生源的输入，而且可以进行油源对比，帮助追索生油区。

主要参考文献

裘松余、卢兵力、陈永成．1994，中国东部晚白垩世至早第三纪海侵．海洋与第四纪地质．14（1），97～106。

Goodwin．N.S.，Mann，A.L.，Patience，R.L.．1988．Structure and significance of C_{30}4-methyl steranes in lacustrine shales and oils．Org．Geochem.，12，495～506.

Peters，K.E.，Moldowan，J.M.，1993，The biomarker guide interpreting moleculer fossils in petroleum and ancient sediments，New Jersy：Prentice-Hall，192～198.

Sinninghe Damste，M.S.，Susannah，Betts，Yue Ling *et al.*，1993．Hydrocarbon biomarker of different lithofacies of the salt IV formation of the Mulhouse basin，France．Org．Geochem.，20，1187～1200.

Summons，R.E.，Volkman，J.K.，Boreham．C.J.，1987．Dinosterane and other steroidal hydrocarbon of dinoflagellate origin in sediments and petroleum，Geochim．Cosmochim．Acta．51，3075～3082.

Tissot，B.P.，Welte，D.H.，1985，Petroleum formation and occurence，Berlin：Springer-Verlag．78～80.

Thomas，J.B.，Mann．A.L.，Summons．R.E.*et al.*，1993．Dionsterane and other biological marker in dinoflagellate-rich marine sediments of Rhaetian age．Org．Geochem.，20，91～104.

黄县褐煤中二萜类的分布与热演化特征研究

侯读杰　王培荣　林壬子　李生杰

笔者发现在黄县褐煤中分布着高浓度的异海松烷和扁枝烷，认为成煤先质（可能是泪柏属）在经历了一定的成岩作用后造成了这种分布。随着模拟温度升高，二萜类浓度大量递减（尤其是在300℃温阶）。降海松烷的相对百分比随成熟度增加而降低。在整个热演化过程（低—中等成熟度）中，异海松烷和4β（H）-19-降异海松烷的百分比变化很小。研究结果表明，16α（H）-扁枝烷/16β（H）-扁枝烷与指标8α（H）-半日花烷/8β（H）-半日花烷具有良好的相关关系，它们均在石油的生成门限附近变化比较灵敏。文中还对二萜类化合物应用于生源分析和成熟度研究进行了初步探讨。

二萜类化合物是广泛分布于自然界高等植物中的一类生物标志化合物，在各类烃源岩及原油中均有发现，如澳大利亚的原油及生油岩（Snowdon and Powell，1982），我国陕甘宁盆地的原油及生油岩（范璞等，1988），舒兰及抚顺褐煤（梅博文等，1988；傅家谟等，1988）。二萜类之所以引起人们浓厚的兴趣，主要有两个方面的原因：①二萜类标志物能够提供有关油气母质来源及热演化程度等方面有益的地球化学信息；②二萜类标志物对煤成油和低熟油的研究具有特殊的意义。

Snowdon 及 Powell（1982）在对加拿大富含二萜类的原油进行研究后认为，该原油是来自于富含二萜类树脂体的生油岩。Barrick（1984）则把二萜类作为陆源有机质输入的标记。Noble（1985）提出把四环二萜类化合物作为现代针叶树和已灭绝针叶树的良好标志物，且16α（H）-扁枝烷/16β（H）-扁枝烷可以作为成熟度的标志。Alexander（1988）成功地应用二萜类标志物对澳大利亚吉普斯兰盆地进行了油源对比研究。梅博文等（1988）在对我国几个煤岩中倍半萜及二萜类化合物详细研究的基础上，提出晚古生代煤系中富含白叶烷、扁枝烷和贝壳杉烷骨架的四环二萜类化合物，而中新生代煤系中富含具有松香烷和海松烷骨架的三环二萜类化合物。本文采用高压慢速程序升温方法进行热模拟实验，以研究黄县褐煤中二萜类的分布和热演化规律。

一、样品及实验条件

1. 样品

黄县褐煤取自山东省黄县煤田北皂矿井下第三系黄县组。这套煤系厚约820m，主要为湖沼相沉积。

2. 实验条件

样品的热模拟实验是在地质矿产部石油地质综合大队研制的有机岩热解仪上进行的。该

仪器是由高温高压热解室及热解产物的收集计量系统组成。对样品采用慢速程序升温，分别加热至200℃、300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃等7个温阶，静压力为61348kPa。在较高温阶（400℃）以上，由于二萜类浓度极低，本文只重点对前几个温阶的产物进行分析。族组分分离采用常规的硅胶-氧化铝方法进行。饱和烃及芳烃的 GC/MS 分析均在 Finnigan-MAT TSQ-45型 GC/MS/MS/DS 系统上进行（王培荣等，1990）。

二、结果与讨论

黄县褐煤为高腐植煤，有机质显微组分镜下鉴定结果表明，显微组分以腐植组为主，占总组分的91.6%。腐植组内又以密屑体、细屑体、腐本质体为主。本质结构的腐本质体，结构保存较差，具有一定的凝胶化作用。壳质组约占总组分的6%，其中主要为孢子、藻质体和树脂体。惰性组极少，约占总组分的2.5%，且以半丝质体为主。测得的腐植组反射率 R_o 值为0.46%。抽提物中可溶组分中总烃占15.8%，非烃和沥青质含量较高，均说明黄县褐煤成熟度较低。模拟样品随加热温阶的升高，干酪根氢指数逐渐降低，H/C 也逐渐减小，而饱和烃及芳烃所占的百分比逐渐升高（表1），说明模拟实验较好的模拟了自然演化的情况。以此为基础，笔者对黄县褐煤二萜类化合物的热演化特征进行讨论。

表1　黄县褐煤热模拟地球化学参数表

参数 / 加热温阶	R_o (%)	t_{max} (℃)	热降解率 D (%)	氢指数 HI	干酪根 H/C	干酪根 O/C	饱和烃 (%)	芳烃 (%)
原始样	0.46	421	29.07	340.42	0.96	0.18	7.45	8.34
200℃	0.57	422	12.11	140.46	0.87	0.19	9.34	12.55
300℃	0.66	437	7.77	89.46	0.76	0.16	11.92	15.43
350℃	0.97	534	3.17	32.92	0.67	0.13	14.93	16.67

1. 二萜类化合物定性

二萜类化合物的定性主要是依据前人已发表的文献资料，根据其保留时间和质谱图进行定性。图1—图2为黄县褐煤原始样品选择离子的质量色谱图。经初步鉴定，共鉴定出松香烷骨架、海松烷骨架、半日花烷、扁枝烷等几种类型的二萜类化合物约20多种（表2）其中1～19号峰是在黄县褐煤的饱和烃组分中鉴定出的，20号以后的峰是在其芳烃组分中检测到的。

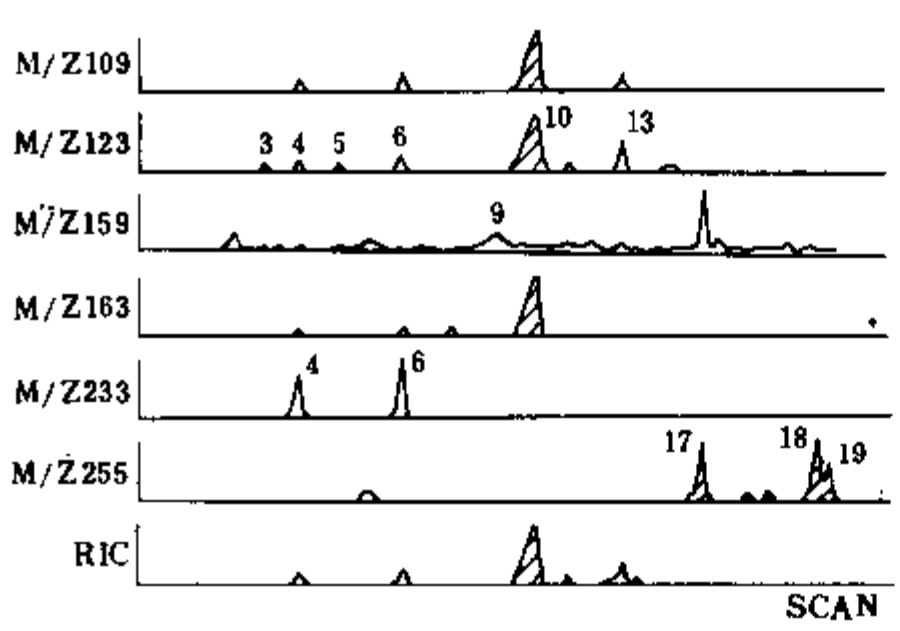


图1　黄县褐煤原始样品饱和烃质量色谱图

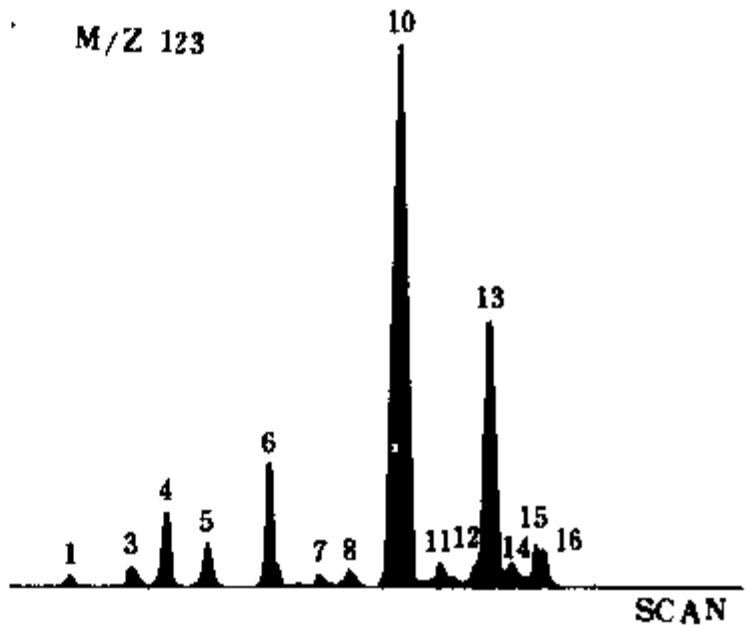


图2　黄县褐煤原始样品饱和烃 M/Z 123质量色谱图

表2　黄县褐煤二萜类鉴定表

峰号	分子式	分子量	基峰	化合物名称
1	$C_{19}H_{34}$	262	123	C_{19}-三环萜
2	$C_{19}H_{28}$	256	159	19-降松香8、11、13-三烯
3	$C_{20}H_{38}$	278	123	8β（H）-半日花烷
4	$C_{19}H_{34}$	262	233	4β（H）-19降异海松烷
5	$C_{20}H_{38}$	278	123	8α（H）-半日花烷
6	$C_{19}H_{34}$	262	233	降海松烷
7	$C_{20}H_{36}$	276	163	C_{20}-二萜
8	$C_{19}H_{34}$	262	109	枞松木烷
9	$C_{19}H_{26}$	256	159	脱氢松香亭
10	$C_{20}H_{36}$	276	163	异海松烷
11	$C_{20}H_{31}$	274	231	16β（H）-扁枝烷
12	$C_{20}H_{36}$	276	163	松香烷
13	$C_{20}H_{34}$	274	123	16α（H）-扁枝烷
14	$C_{20}H_{34}$	274	245	异对映白叶烷
15	$C_{20}H_{36}$	276	123	C_{20}-三环萜
16	$C_{20}H_{36}$	276	123	C_{20}-三环萜
17	$C_{20}H_{30}$	270	255	脱氢松香烷
18	$C_{20}H_{30}$	270	255	脱氢松香烷
19	$C_{20}H_{30}$	270	255	脱氢松香烷
20	$C_{16}H_{22}$	238	168	A、B环-双芳异海松烷
21	$C_{19}H_{24}$	252	237	西蒙内莉烯
22	$C_{18}H_{18}$	234	219	惹烯
23	$C_{16}H_{14}$	206	206	海松烯

2. 黄县褐煤二萜类分布特征

黄县褐煤抽提物的饱和烃组分中含有极高丰度的二萜类化合物及$C_{31}\alpha\beta$(22R)升藿烷，二萜类中以异海松烷和降海松烷占绝对优势(图3)，约占整个二萜类的74%。同时，在其饱和烃组分中含有较高浓度的16α（H）扁枝烷，正构烷烃含量很低。异海松烷约占整个饱和烃的38.29%。此外，在黄县褐煤的芳烃中分布着较高浓度的卡达烯、西蒙内莉烯、A、B环-双芳异海松烷、惹烯等芳构化的二萜类化合物，占整个芳烃峰面积的5.44%以上。

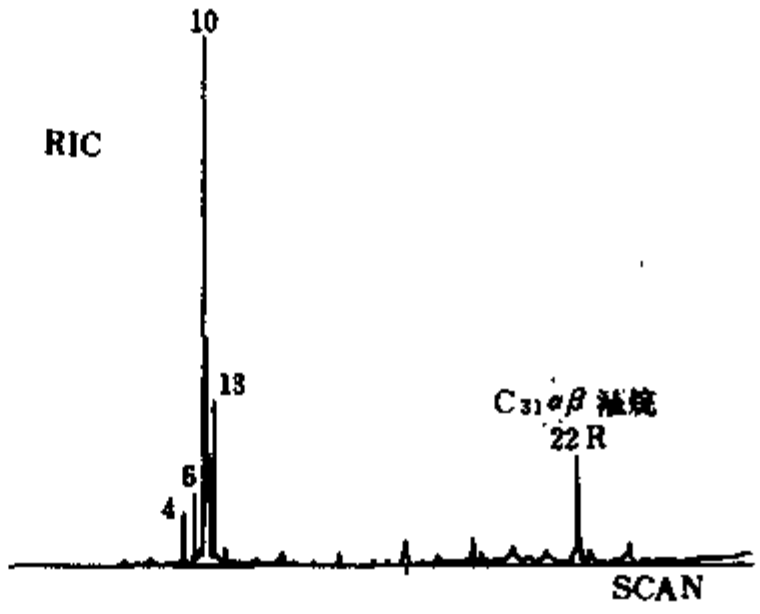


图3　黄县褐煤原始样品饱和烃 RIC 图

黄县褐煤中高浓度的二萜类化合物，充分说明其生源是以针叶树等裸子植物为特征。由表3可知，在裸子植物（尤其是针叶树）中广泛分布着海松烷及扁枝烷。通常，异海松烷在整个二萜内所占的百分比较大。然而，在整个饱和烃中含有这样高浓度的异海松烷和扁枝烷却是不常见的，这说明在该区存在着某种特殊的针叶树树脂，它是该区煤中的主要二萜类来源。如在某些植物种属如泪柏属（*Darcrydium*）、贝壳杉属（*Agathis*）及南美杉属（*Araucaria*）中含有较高含量的异海松烷先质（Grant *et al.*，1967；Thomas，1969），特别是在泪柏属中富含二萜类，并含有异海松-7，15-二烯（Grant *et al.*，1967），这种二萜烯在埋藏条件下易于

表3　植物中二萜类的丰度

植物类型	半日花烷	松香烷	海松烷*	白叶烷	贝壳松烷	扁枝烷
被子植物	常见	不常见	常见	不常见	广泛分布	很少
裸子植物	常见	常见	广泛分布	常见	常见	常见
蕨类植物	不常见	很少	常见	很少	常见	很少
苔藓植物	不常见	很少	不常见	很少	常见	很少

* 海松烷包括异海松烷、丙木泪柏烷（引自 Alexander *et al.*，1987）

还原，可能是异海松烷的重要先质（Nobel，1986），扁枝烷是由扁枝烯加氢还原形成的，而扁枝烯在松柏属罗汉松科(Podocarpaceae)中最广泛，在罗汉松属(*Podocarpus*)、扁枝属(*Phyllocladus*) 和泪柏属中也特别丰富（Aplin *et al.*，1963；Cambie and Weston，1968）。据上述分析，泪柏属中分布着丰富异海松烷骨架和扁枝烷骨架化合物。根据黄县褐煤中二萜类标志物的组合特征，推断泪柏属可能是黄县褐煤的重要先质之一，是泪柏属使得黄县褐煤具有高浓度的异海松烷和扁枝烷组合特征。

黄县褐煤中二萜类的类型及丰度还与其经受一定的成岩作用有关。由于松香烷骨架的化合物比海松烷骨架的化合物易于发生成岩芳构化，因而黄县褐煤的饱和烃组分中海松烷骨架的二萜类化合物相对富集。

在黄县褐煤中还含有高浓度的 $C_{31}\alpha\beta$ 升藿烷。据 Hector 等（1988）对第三系煤的研究，升藿烷占整个五环三萜的百分比越高，煤中灰分的含量越低，而 Pr/Ph 值越高。他们认为高含量的 $C_{31}\alpha\beta$ 升藿烷是沉积环境氧化的一种标记。据此推断，黄县褐煤的成岩环境为酸性弱氧化环境。在黄县褐煤抽提物中高浓度的西蒙内莉烯和惹烯，较低含量的松香烷和朽松木烷同样也证实为酸性弱氧化的成岩环境。

3. 黄县褐煤二萜类的热演化

由于样品是在高压下，采用慢速程序升温法加热，因而较好地模拟了黄县褐煤的自然演化过程（表1）。

在样品加热至300℃温阶时，二萜类化合物的浓度急剧下降（图4）。造成这种情况的原因主要有两个：一是二萜类化合物发

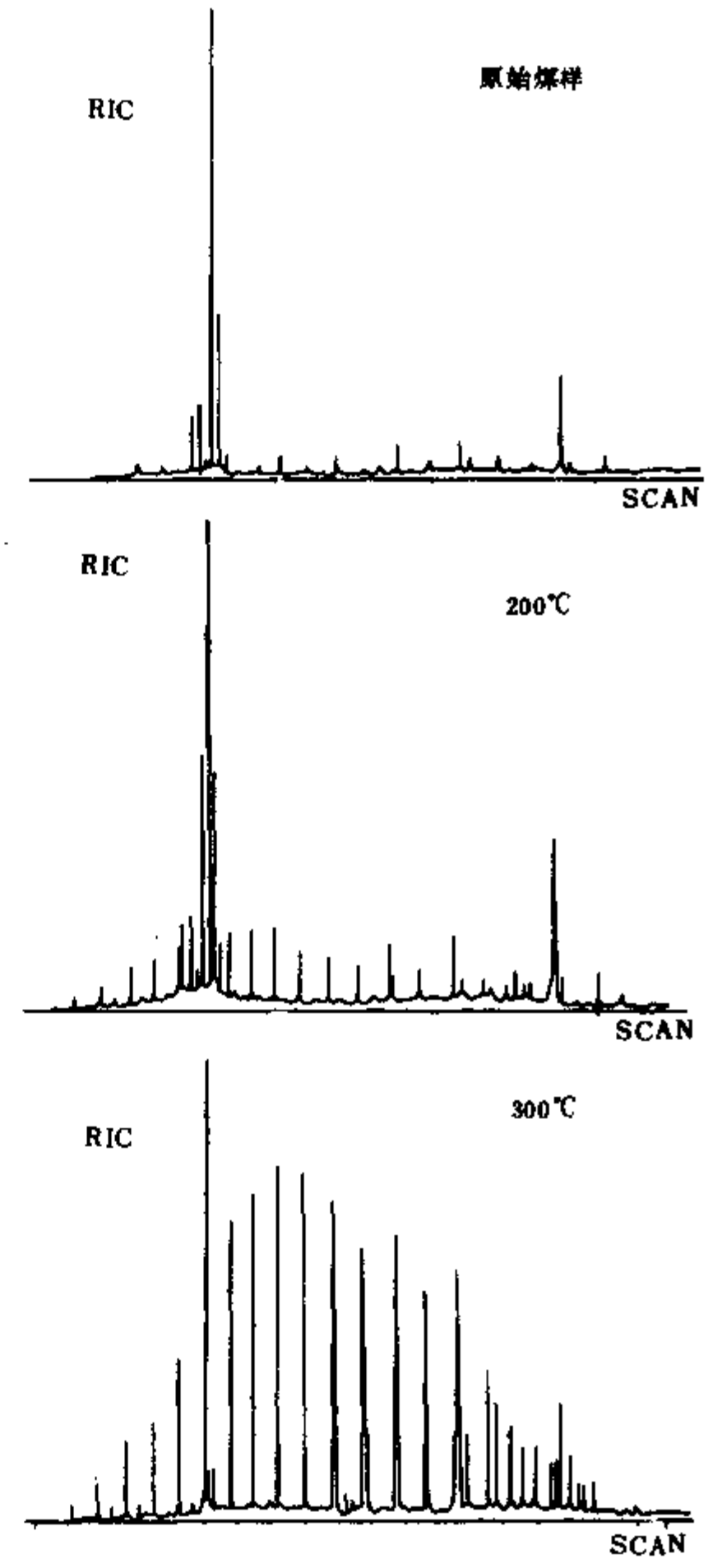


图4　黄县褐煤加热不同温阶饱和烃 RIC 图

生脱氢芳构化反应；二是正构烷烃的大量生成，造成了对二萜类化合物的稀释效应。

表4　黄县褐煤热模拟样品二萜类的内组成

内组成(%) 温阶 / 化合物名称	原始样品	200℃	300℃	350℃
C_{19}-三环萜	0.14	0.27	0.31	1.03
8β（H）-半日花烷	0.87	1.49	0.99	微量
4β（H）-19-降异海松烷	4.26	4.51	5.79	5.75
8α（H）-半日花烷	2.62	2.07	0.77	微量
降海松烷	7.48	4.94	1.81	2.59
朽松木烷	0.38	0.27	0.20	1.52
异海松烷	62.43	56.76	56.05	66.09
16β（H）-扁枝烷	1.23	2.12	7.12	6.74
16α（H）-扁枝烷	15.85	18.85	11.80	9.98
异对映白叶烷	0.87	1.51	1.34	1.13
7号峰	0.71	0.99	1.16	1.78
C_{20}-三环萜	3.16	6.22	2.63	1.43

在热演化过程中，二萜类的内组成发生了较大的变化（表4，图5）。表4的数据是根据M/Z123质量色谱图进行峰面积计算的。另外，对该样进行的加水Py-GC和Py-GC/MS定性和定量研究，仅检测到极微量的异海松烷和其他二萜类化合物。据此可以认为黄县褐煤中的二萜类化合物主要呈游离状态，而非键合在干酪根中。所以，表4中的二萜类组成的变化主要反映了它们的热演化特征。

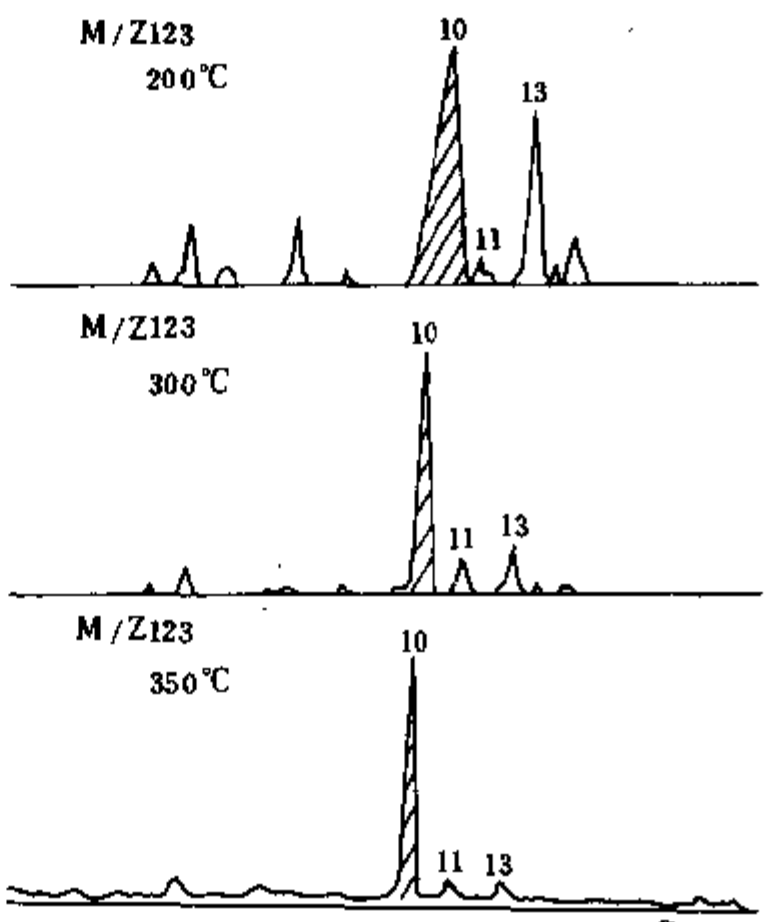


图5　黄县褐煤模拟样品M/Z 123质量色谱图

在低—中等成熟度，随加热温阶的升高，二萜类化合物的异构体含量发生显著的变化。在热力作用下，16α（H）-扁枝烷向16β（H）-扁枝烷异构体转化，8α（H）-半日花烷向热力学上较稳定的8β（H）异构体转化（表4）。因此16α（H）-扁枝烷/16β（H）-扁枝烷及8α（H）-半日花烷/8β（H）-半日花烷可以表征成熟度的变化，是良好的成熟度指标（图6）。从图6可以看出这两个指标在生油门限附近比较灵敏，且二者具有良好的相关关系，后者说明这两种二萜类化合物发生异构化反应的活化能相近，可以互相替代。目前大家普遍认为，在较低成熟度条件下，镜质体反射率值R_o有一定的误差，所以这些

二萜烷热演化参数正好是对 R_o 值的一个补充。

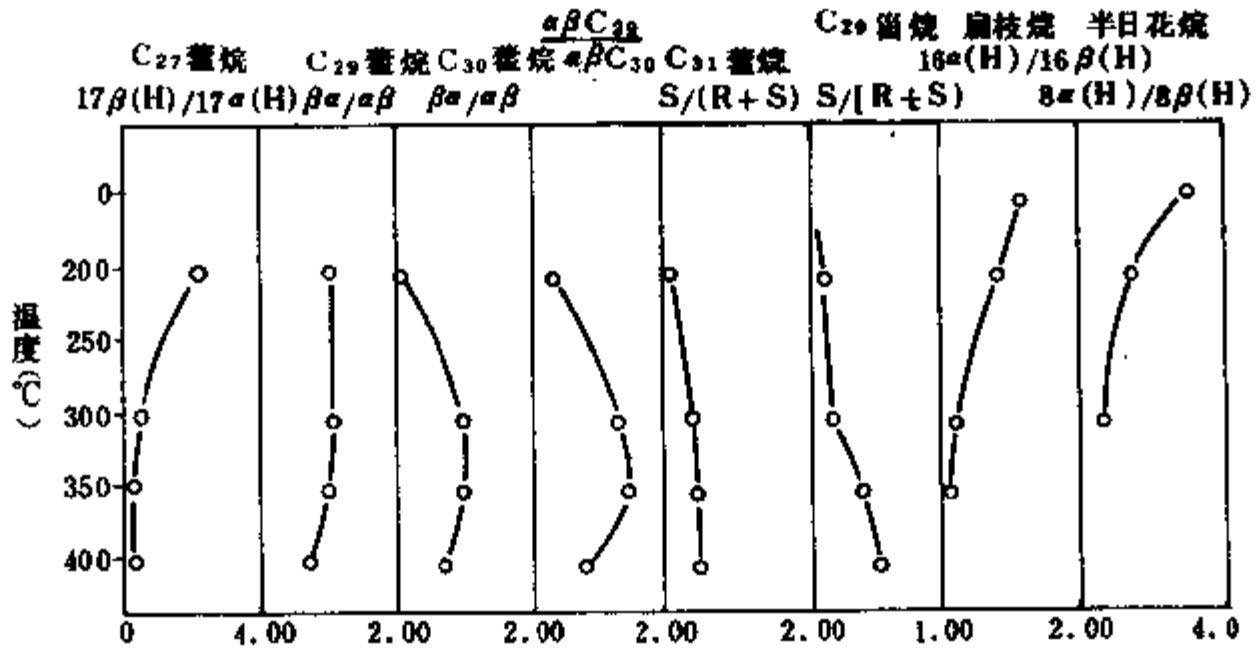


图6　黄县褐煤加热不同温阶热演化参数变化图

通过对黄县褐煤模拟样品芳烃的 GC/MS 分析发现，在加热至200℃温阶时，西蒙内莉烯由占整个芳烃总离子流图峰面积的0.89%上升至1.12%，惹烯也由2.03%上升到3.06%。这说明松香烷骨架的脱氢松香烷等化合物逐渐发生脱氢芳构化反应。同时，也可能由扁枝烷热演化形成了一定量的惹烯（Alexander *et al.*，1987）。A、B 环双芳异海松烷的含量由原始样品的0.97%上升到200℃温阶的1.74%，海松烯（1，7-二甲基菲）在原始样品和200℃温阶均为微量（图7），说明海松烷骨架的二萜类化合物脱氢芳构化，致使 A、B 环-双芳异海松烷的含量增加。

在加热至300℃温阶时，海松烯变为芳烃组分中的最强峰，占整个芳烃的7.81%。在该温阶，饱和烃组分中异海松烷的浓度大大降低，芳烃中 A、B 环-双芳异海松烷的浓度也降低，说明海松烯是由异海松烷及 A、B 环-双芳异海松烷脱氢芳构化而形成。在300℃温阶，西蒙内莉烯的含量降至微量，惹烯含量由200℃温阶的3.06%上升到300℃温阶的6.71%。该温阶惹烯含量的增加部分是由西蒙内莉烯进一步脱氢芳构化形成，还可能与扁枝烷有关。

从图7还可以看出，松香烷骨架的二萜类化合物在成岩早期（R_o<0.46%）已大量发生成岩芳构化作用，而海松烷骨架的化合物在加热至300℃温阶（R_o=0.66%）才大量发生芳构化作用，形成海松烯。这说明松香烷骨架的二萜类化合物较之海松烷骨架二萜类化合物易于发生成岩芳构化作用。

在低—中等成熟度，朽松木烷在加热过程中，随温阶升高而有一定的增加，说明松香烷随成熟度的升高，发生了一定量的脱烷基反应。

三、结　论

（1）黄县褐煤的饱和烃组分以异海松烷为主，二萜类组成以海松烷骨架的二萜与四环二萜类扁枝烷组合为特征，推测其生源可能为裸子植物泪柏属，成岩环境为酸性弱氧化成岩环境。

（2）黄县褐煤中饱和二萜类化合物浓度，随加热温阶的升高而明显降低，尤其是在300℃温阶（R_o=0.66%），饱和二萜类的含量急剧减少，芳烃组分中惹烯和海松烯的浓度大量增加。

（3）随加热温阶的升高，二萜类化合物主要发生了芳构化、异构化反应，使得二萜类化

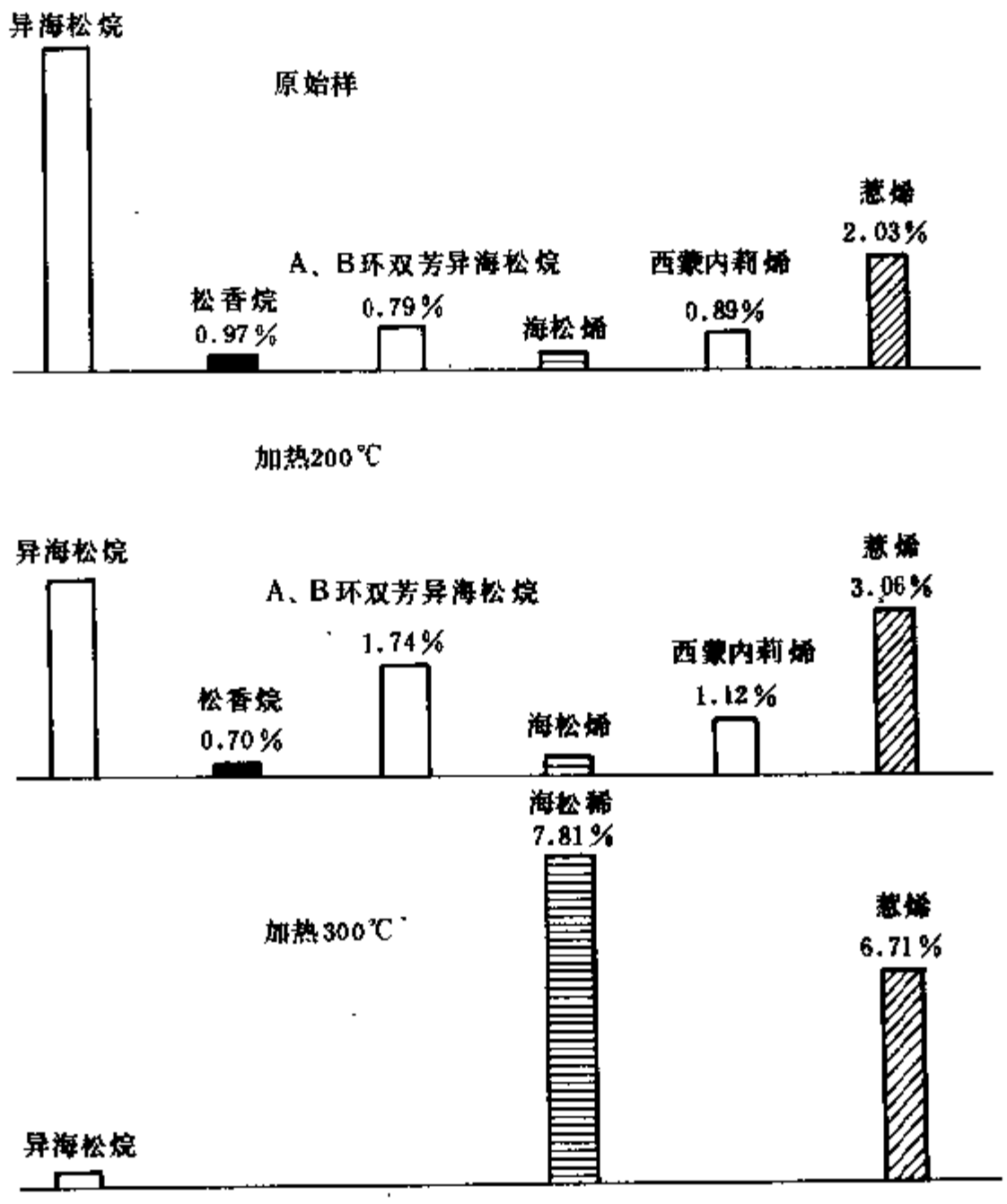


图7　二萜类化合物含量的变化图

合物组成和浓度发生了规律性变化。

(4)资料表明，16α(H)/16β(H)扁枝烷与8α(H)/8β(H)半日花烷具有良好的相关关系，说明二者发生异构化反应的活化能相近，可以互相替代。同时，这两个指标均在生油门限附近变化且比较灵敏。

(5) 热模拟实验结果显示，松香烷骨架的二萜类化合物易于发生成岩芳构化作用。

主要参考文献

傅家谟等，1988，抚顺煤树脂体成烃的初步实验研究——Ⅰ，二萜类生物标志化合物组成特征，中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放研究实验室研究年报（1987)。北京：科学出版社，60～69。

侯读杰等，1989，茂名油页岩裂解气轻烃组成和热演化特征，江汉石油学院学报，4，7～12。

李生杰，1988，褐煤煤化作用的加压加热模拟实验及其意义，石油实验地质，1，72～78。

梅博文等，1988，煤系中倍半萜和二萜的分布，石油与天然气地质文集。北京：地质出版社，60～69。

王培荣等，1990，矿物燃料中噻吩类化合物定性分析研究，石油实验地质，162～177。

Alexander, R. *et al.*, 1988. The use of plant-derived biomarkers for correlation of oils with source rocks in the cooper/eromanga basin system. Austrlia. APEA. 310～323.

Barrick, R. C. *et al.*, 1984. Hydrocarbon and azaarene markers of coal transport to aquatic sediments. Environ. Sci. Technol., 18, 846～854.

Noble, R. A. *et al.*, 1985, Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 2141～2147.

Philp, R. P. *et al.*, 1981. Bicyclic sesquiterpenoids and diterpenoids in Australian crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1173～1180.

Snowdon, L. R. and Powell, T. G., 1982. Immature oil and condensate-modification of hydrocarbon generation model for terristrial organic matter. AAPG, 66, 775～778.

低熟源岩中的五环三萜类分布型式

侯读杰　王铁冠　黄光辉　王培荣

在对低熟烃源岩萜类标志物的研究中，检测到一些五环三萜类化合物，其分布型式可分为4类：A型——具有高丰度的五环三萜烯；B型——具有高丰度的C_{31}藿烷；C型——以具有相对高含量的重排藿烷和30-降新藿烷($C_{29}Ts$)为特征；D型——则以C_{30}-未知三萜烷UCT2和相对较高含量的C_{35}藿烷为特征。这些五环三萜类的分布型式受生源、成岩环境和成熟度等因素的影响而差异较大，因而可以提供有关烃源岩的地球化学信息。结合源岩的其他地球化学特征推测：A型表明源岩处于成熟度极低的演化阶段；B型、C型表明源岩形成于弱氧化至弱还原条件下；D型则表明源岩与半咸水-咸水的强还原环境有关，其中C_{30}-未知三萜烷UCT2的存在可能指示该环境中某种特殊生源母质的输入。文中还对五环三萜类化合物的生源与演化进行了讨论。

五环三萜类，尤其是藿烷系列广泛地分布于各类矿物燃料和烃源岩中。Ensminger (1974) 较早的报道了源岩中的C_{27}～C_{35}碳数的藿烷型五环三萜类系列，并认为它们来自于低等原核生物。Seifert (1975) 应用藿烷的分布型式和绝对浓度进行了生油岩/油和油/油对比工作。Zumberge (1987) 通过对萜类标志物的分子参数多元统计分析得知萜烷的分布与源岩的沉积环境密切相关：①湖相，相对高的C_{21}三环萜烷和伽马蜡烷；②近滨海相，相对高的C_{19}和C_{29}三环萜烷及奥利烷；③深水海相，相对丰富的C_{24}和C_{25}三环萜烷；④富磷酸盐相，C_{23}三环萜烷与C_{31}、C_{32}藿烷的丰度较高。傅家谟 (1989) 报道了在膏盐相未成熟有机质中具有高丰度的伽马蜡烷和异常的升藿烷分布，即C_{35}藿烷>C_{34}藿烷>C_{33}藿烷的分布特征。Peters (1991) 通过对海相原油中的C_{31}～C_{35}升藿烷化合物分布研究发现，升藿烷的分布可用于区分同种烃源岩不同有机相的原油。海相原油具有高C_{35}/C_{31}～C_{35}升藿烷指数，表明源岩生成于强还原环境。段毅等 (1993) 对甘肃省南部寒冷潮湿区沼泽抽提物研究发现，沼泽中藿烷系列以C_{29}藿烷含量最高，并推测它们的分布与陆源植物有关。由此可见，萜烷的分布型式也同样包含着丰富的地球化学信息。笔者在近些年来对低熟源岩的研究中，检测到几种有意义的五环三萜类分布型式，现结合源岩的其他特征，对这些分布型式进行简要剖析。

一、样品分析

岩样为分别取自渤海湾盆地、苏北盆地的泥岩和山东黄县的褐煤。分析流程为：将岩样粉碎至100目，用氯仿溶剂进行抽提，蒸去溶剂；抽提物用石油醚沉淀出沥青质；再用常规的硅胶-氧化铝方法分离出饱和烃、芳烃和非烃。饱和烃的色谱-质谱分析在Finnigan-MAT TSQ45型GC/MS/MS/DS系统上进行。色谱柱为SE-54石英弹性毛细管柱，柱长30m。载气为氦气，

分流比为20:1。升温程序为：始温100℃，恒温2min；以4℃/min 的速度升温至220℃；改用2℃/min 的速率再升温至300℃，恒温30min。电子轰击源离化电能为70eV。

这些岩样的化合物鉴定结果见表1。

表1 五环三萜类化合物综合鉴定结果

峰号	分子式	分子量	化合物名称	峰号	分子式	分子量	化合物名称
1	$C_{27}H_{46}$	370	18α(H)-22,29,30-三降新藿烷(C_{27}Ts)	20a	$C_{30}H_{50}$	410	C_{30}-五环三萜烯
2	$C_{30}H_{52}$	412	未知 C_{30}萜烷 UCT1	20b	$C_{31}H_{54}$	426	17α(H),21β(H)-30-升藿烷22S
3	$C_{27}H_{46}$	370	17α(H)-22,29,30-三降藿烷(Tm)	21	$C_{31}H_{54}$	426	17α(H),21β(H)-30-升藿烷22R
4	$C_{27}H_{46}$	370	17β(H)-22,29,30-三降藿烷	22	$C_{30}H_{52}$	412	伽马蜡烷
5	$C_{29}H_{50}$	398	17α(H)-30-降重排藿烷	23a	$C_{31}H_{54}$	426	17β(H),21α(H)-30-升莫烷
6	$C_{29}H_{48}$	396	30-降新藿-13(18)-烯	23b	$C_{30}H_{52}$	412	17β(H),21β(H)-藿烷
7	$C_{29}H_{50}$	398	17α(H),21β(H)-30-降藿烷	24	$C_{32}H_{56}$	440	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷22S
8	$C_{29}H_{50}$	398	18α(H)-30-降新藿烷(C_{29}Ts)	25	$C_{30}H_{52}$	412	未知 C_{30}-五环三萜烷 UCT2
9	$C_{30}H_{52}$	412	17α(H)-重排藿烷	26	$C_{32}H_{56}$	440	17α(H),21β(H)-30,31-二升藿烷22R
10	$C_{30}H_{50}$	410	藿-17(21)-烯	27	$C_{32}H_{56}$	440	17β(H),21α(H)-30,31-二升莫烷
11	$C_{29}H_{50}$	398	17β(H),21α(H)-30-降藿烷	28	$C_{31}H_{54}$	426	17β(H),21β(H)-30-升藿烷
12	$C_{30}H_{52}$	412	18α(H)-奥利烷	29	$C_{33}H_{58}$	454	17α(H),21β(H)-30～32-三升藿烷22S
13	$C_{30}H_{52}$	412	17α(H),21β(H)-藿烷	30	$C_{33}H_{58}$	454	17α(H),21β(H)-30～32-三升藿烷22R
14	$C_{30}H_{50}$	410	新藿-13(18)-烯	31	$C_{33}H_{58}$	454	17β(H),21α(H)-30～32-三升莫烷22S
15	$C_{29}H_{50}$	398	17β(H),21β(H)-30-降藿烷	32	$C_{33}H_{58}$	454	17β(H),21α(H)-30～32-三升莫烷22R
16	$C_{30}H_{52}$	412	17β(H),21α(H)-莫烷	33	$C_{34}H_{60}$	468	17α(H),21β(H)-30～32-四升藿烷22S
17	$C_{31}H_{54}$	426	17α(H)-30-升重排藿烷	34	$C_{34}H_{60}$	468	17α(H),21β(H)-30～32-四升藿烷22R
18	$C_{31}H_{52}$	424	30-升藿-17(21)-烯	35	$C_{35}H_{62}$	482	17α(H),21β(H)-30～32-五升藿烷22S
19	$C_{31}H_{52}$	424	30-升藿-17(21)-烯	36	$C_{35}H_{62}$	482	17α(H),21β(H)-30～32-五升藿烷22R

二、五环三萜类的分布型式及意义

1. A 型

A 型以高丰度的五环三萜烯为特征，检测于临清坳陷德州凹陷浅层泥岩样品中（图1）。这种分布型式主要受源岩成熟度（即埋深）的控制。由图1可见，德3井埋深1 673.2～1 678.7m（R_o=0.29%）的泥岩中，萜烷的分布以未知的 C_{30}-五环三萜烯（20a 峰）和藿-17（21）-烯含量较高（图1a）；随着源岩成熟度的增加，萜类的分布型式则转变为30-降新藿-13（18）-烯和藿-13（18）-烯，而藿-17（21）-烯的含量骤减（图1b）；随着源岩成熟度的进一步增加，藿烯含量趋于降低（图1c）。这些藿烯可能主要是里白烯的成岩作用产物：由里白烯转化为17β(H)-藿-21（22）-烯；在更适宜的条件下转变为新藿-13(18)-烯；再进一步转化为 D 环芳构化的藿烷。这些藿烯的生源尚不完全清楚，但近年来发展起来的单体同位素分析为这方面的研究提供了一些有益的线索。如 Schoell 等（1994）指出，褐煤中30-降新藿-13（18）-烯的碳同

位素为－18.6‰，与藿烷系列的同位素值接近。这表明源岩中的藿-17（21）-烯和新藿-13（18）-烯与藿烷具有共同的先质，主要为细菌生源。

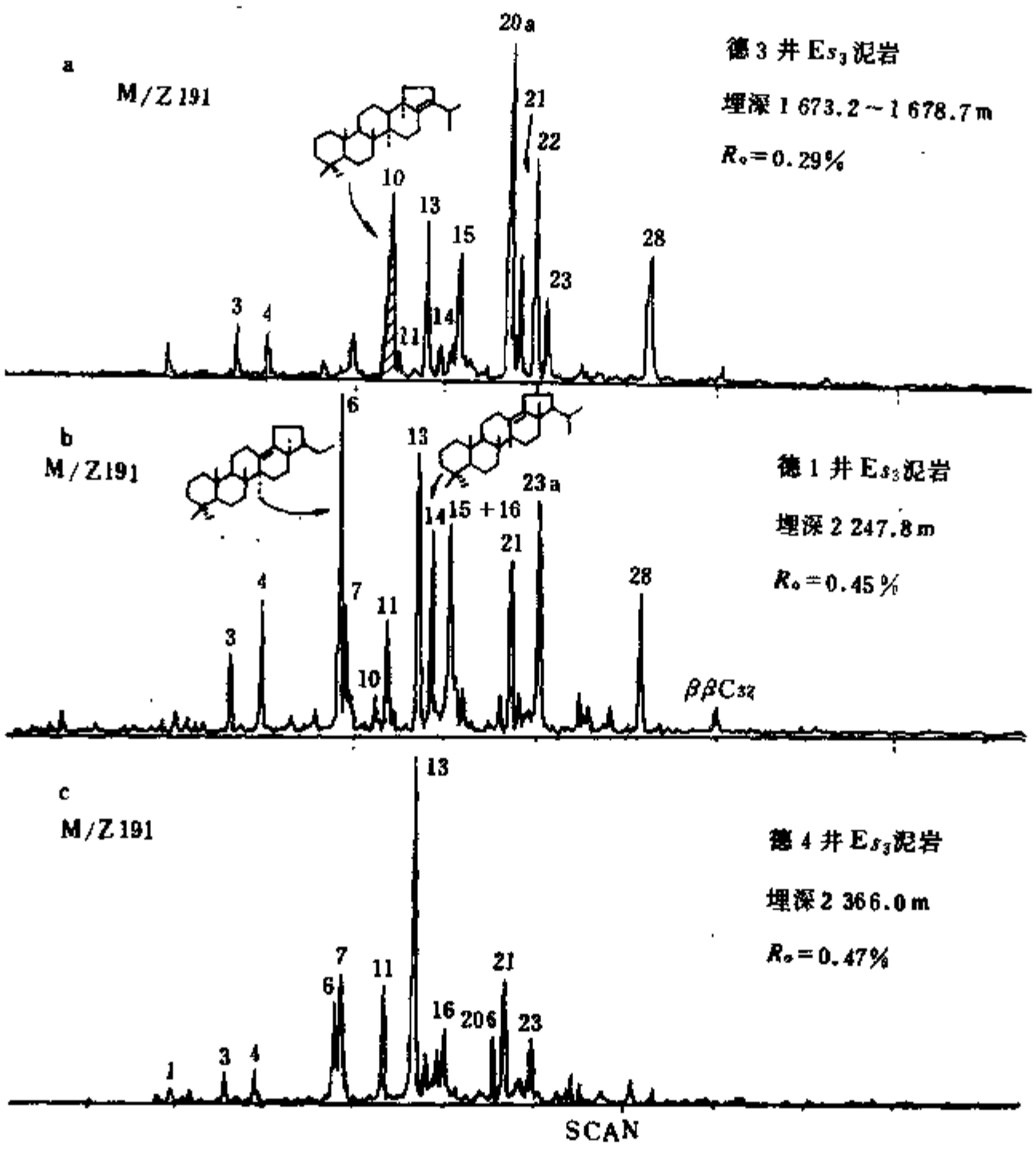


图1　A 型五环三萜类的分布

（德州凹陷泥岩样品）

2. B 型

B 型以高丰度的 C_{31}藿烷为特征，检测于黄县煤田褐煤样品中（图2）。除了17α（H）、21β（H）-藿烷系列外，样品中还存在17β（H），21β（H）-藿烷和藿烯，说明褐煤成熟度较低，这与镜质体反射率 R_o=0.46%所表明的成熟度信息相一致。这种以 C_{31}藿烷为主峰的五环三萜类分布型式常见于煤系地层样品中：Van Dorsselaer（1977）在澳大利亚富含孢子体的褐煤样品中检测到了高丰度的 C_{31}藿烷；Villar（1988）对褐煤中藿烷的分布进行研究发现，C_{31}藿烷的含量与 Pr/Ph 呈正相关关系。黄县褐煤抽提物中高含量的8，14-断萜类化合物、D 环芳构化的8，14-断藿烷和苯并藿烷的存在，均证实褐煤在成岩早期经历了强烈的微生物改造，有机显微组分鉴定结果表明其木质结构的保存性差，因而推测黄县褐煤中 C_{31}藿烷的先质仍可能主要为细菌胞壁的 C_{35}细菌藿烷醇。这些 C_{35}细菌藿烷醇在弱氧化-弱还原条件下断裂形成 C_{32}藿烷酸，并进一步脱羧形成 C_{31}藿烷，当氧被用尽时，也保存 C_{32}藿烷系列。

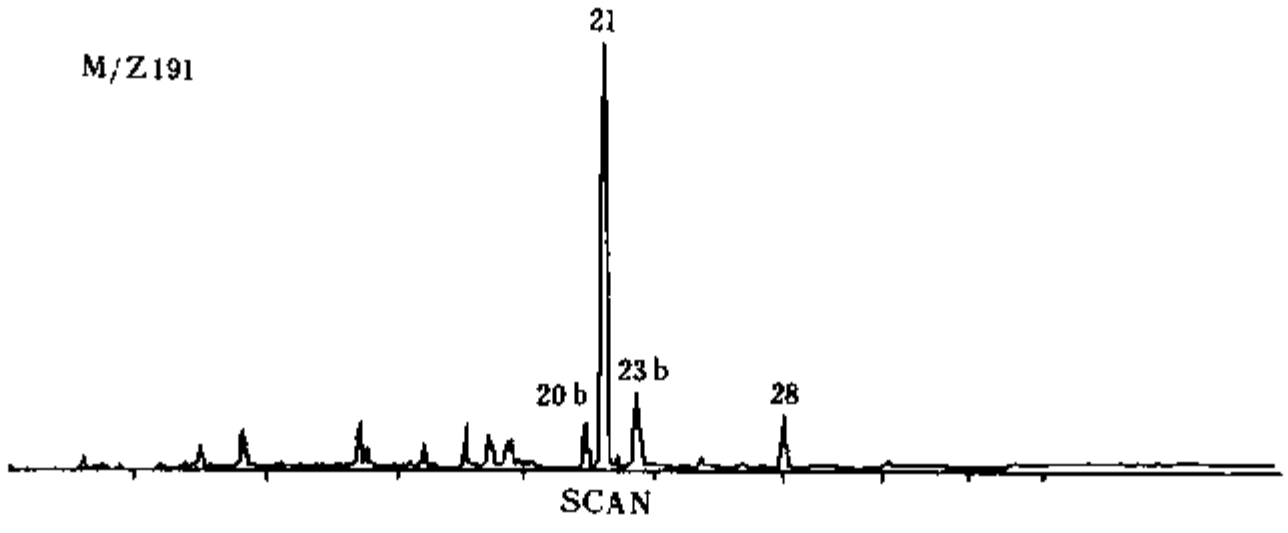


图2　B型五环三萜类的分布

（黄县北皂矿井褐煤样品，R_o=0.46%）

3. C型

C型以相对较高含量的重排藿烷和新藿烷系列为特征，检测于黄骅坳陷板桥凹陷泥岩样品中（图3）。对重排藿烷的研究始于80年代，Philp 和 Gilbert（1986）发现在 M/Z 191质量色

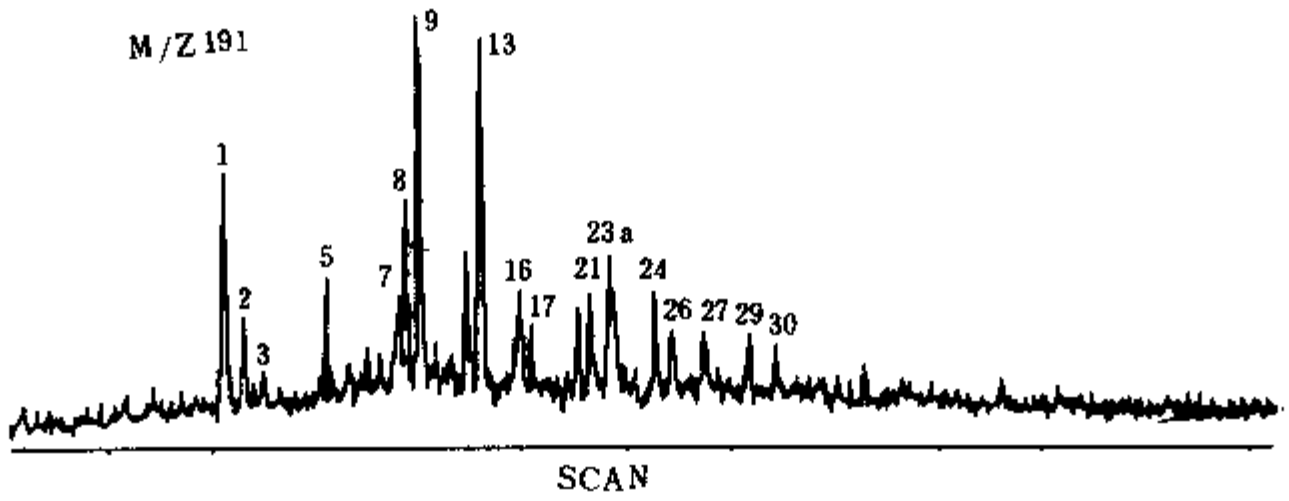


图3　C型五环三萜类分布

（板桥凹陷板2井泥岩样品，埋深3904.5m）

谱图上有两种未被鉴定出来的化合物，一种称为“化合物X”（经 Moldowan 等在1991年鉴定为 C_{30}-重排藿烷），另一种称为“化合物Y”，这两种化合物往往同时出现。他们认为其中的化合物X（即 C_{30}-重排藿烷）可能与陆源高等植物的输入有关，因为来自海相母质的石油不含这种化合物。但是从陆源母质中并不总能检测到该化合物，说明还可能与某种特殊微生物生源的输入有关。Moldowan 等人（1991）根据对 Prudhoe 海湾中 Ts，17α（H）-重排藿烷，C_{29}Ts，Tm，17α（H）-30-降藿烷，17α（H）-藿烷的碳同位素（−27‰～−28‰）资料分析认为它们具有共同的母质生源，因而重排藿烷和新藿烷系列仍为细菌生源，它们是在弱氧化且富含粘土的沉积条件下由藿烯发生催化重排而形成的。而重排藿烷与高等植物生源的相关性似乎与在弱氧化-弱还原条件下高等植物通常比较丰富有关。笔者对板桥凹陷烃源岩和原油样品中重排藿烷与新藿烷的研究发现，C_{29}Ts/$\alpha\beta C_{29}$和 C_{30}-重排藿烷/$\alpha\beta C_{29}$具有明显的正相关关系（图4），说明二者具有共同母质生源或形成于相似的环境（途径）。由于新藿烷系列的热稳定性高，因而与 Ts/Tm 指标一样，C_{29}Ts/$\alpha\beta C_{29}$同样可以作为一个成熟度参数（图5）。

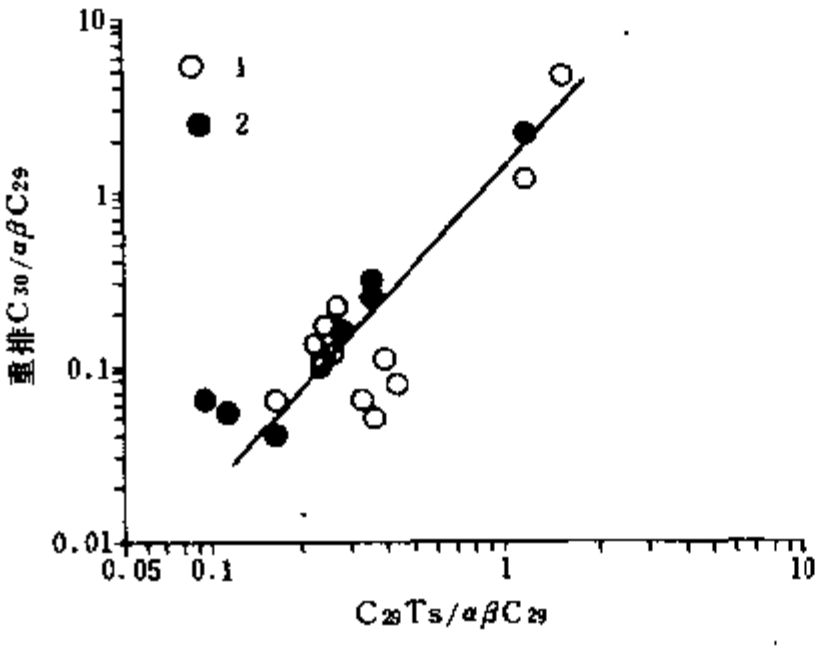


图4　板桥凹陷泥岩和原油样品中
$C_{29}Ts/\alpha\beta C_{29}$与重排-$C_{30}/\alpha\beta C_{29}$的相关关系图

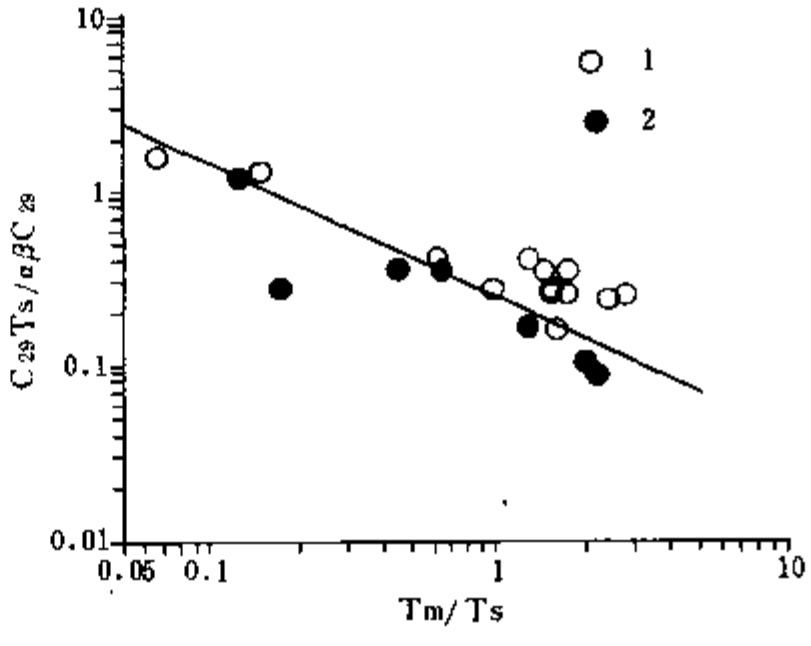


图5　板桥凹陷泥岩和原油样品中
$C_{29}Ts/\alpha\beta C_{29}$与 Tm/Ts 的相关关系图

4. D 型

D 型以异常的C_{35}藿烷分布和出现未知的C_{30}五环三萜烷 UCT2为特征，检测于苏北盆地洪泽凹陷半咸水-咸水沉积环境的泥岩样品中（图6）。其中，藿烷的碳数分布为C_{27}～C_{35}（C_{28}除外），C_{35}藿烷丰度高于C_{34}藿烷，伽马蜡烷丰度较高（伽马蜡烷/$\alpha\beta C_{30}$藿烷为1.0），同时，在$\alpha\beta C_{32}$藿烷22S 和22R 之间出现一个未知的C_{30}五环三萜烷 UCT2（图6中25号峰）。这种 UCT2化合物仅出现于沉积环境为半咸水-咸水的低熟源岩中，在其他沉积环境的低熟源岩中较为少见，而且往往与伽马蜡烷呈明显的正相关关系，可能与半咸水环境中的某种微生物生源有关。在洪泽凹陷阜宁组泥岩中 UCT2的存在明显地受环境和成熟度控制：随着成熟度的增加，UCT2趋于降低；在相同的成熟度条件下，半咸水-咸水环境源岩中 UCT2较为丰富；而在极度咸化环境的源岩中 UCT2含量极低。洪泽凹陷中高丰度的C_{35}藿烷则表明沉积环境的强还原性，而这种高丰度C_{35}藿烷可能与硫在成岩作用早期参与成岩反应而后 C—S 键断裂的形成机制有关（图7）。

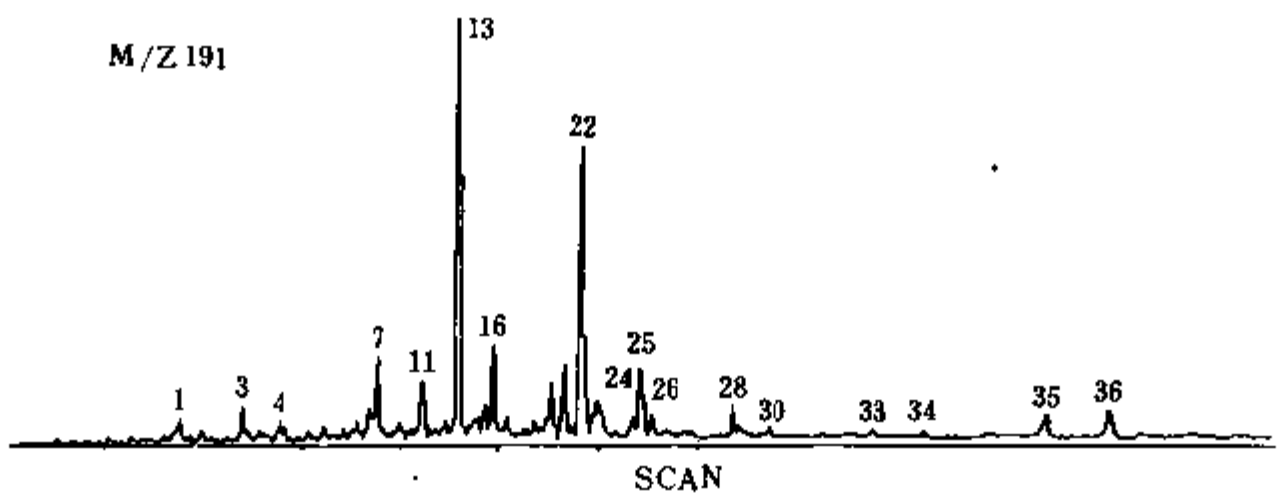


图6　D 型五环三萜类的分布
（洪泽凹陷泥岩样品）

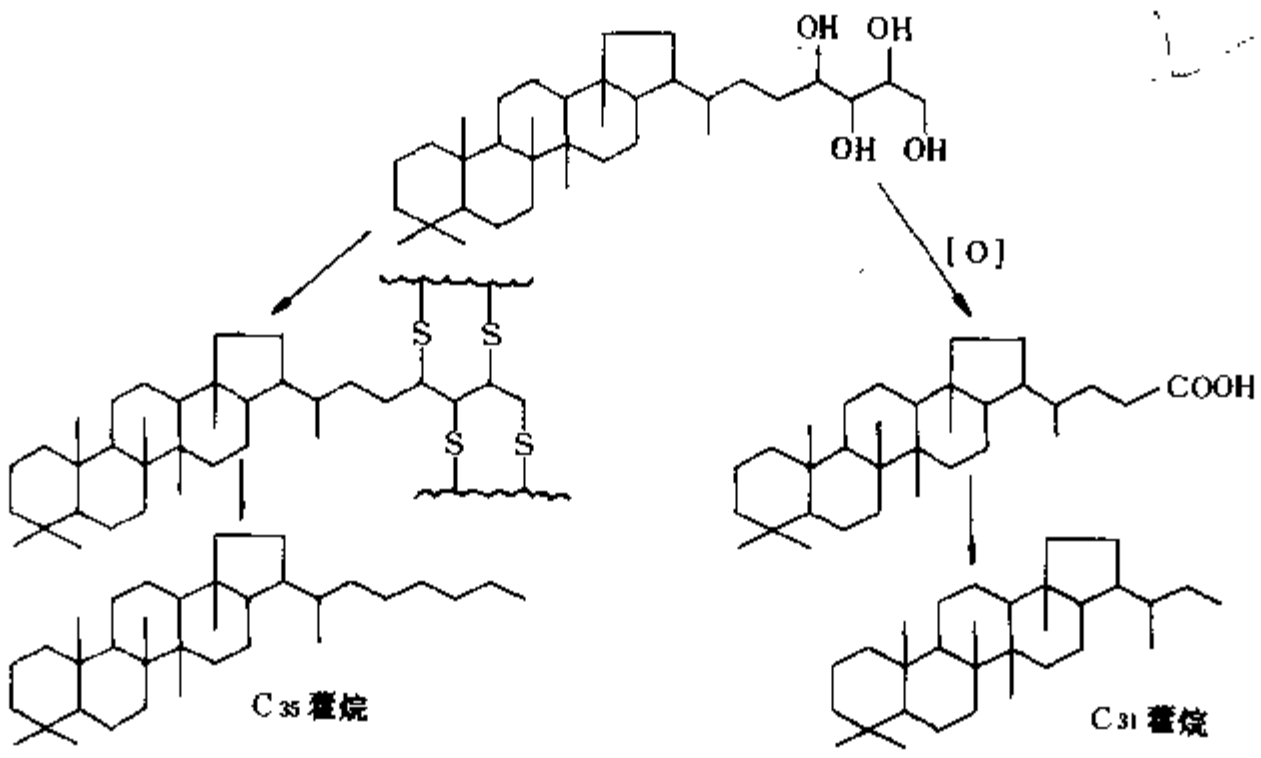


图7　几种藿烷系列化合物的形成过程

三、结　论

（1）五环三萜类主要形成于源岩的早期演化阶段，尤其是在R_o<0.5%时，五环三萜类主要以藿烯为主。藿烯种类的不同可以帮助确定早期成岩演化阶段。

（2）高丰度的C_{31}藿烷常常出现于煤系地层烃源层中，表明源岩可能形成于弱氧化的沉积-成岩环境。

（3）丰富的重排藿烷与源岩所经历的弱氧化至弱还原环境有关，它可能是由藿类化合物的化学重排而形成；而丰富的重排藿烷与大量陆源有机质输入的相关性，则可能是由于当存在大量陆源有机质时，环境也趋向于弱氧化-弱还原状况所致。

（4）C_{30}未知三萜烷UCT2的存在表明源岩形成于半咸水-咸水环境，并且与某种特殊的微生物生源的输入有关；而相对较高含量的C_{35}藿烷则表明源岩形成于强还原的沉积-成岩环境。

主要参考文献

段毅、罗斌杰、惠荣耀，1993，现代沼泽沉积中五环三萜类的组成特征，沉积学报，13（3），82～87。

王铁冠、侯读杰，1994，板桥凹陷泥岩与原油中藿烷类的分布型式，科学通报，39（1），61～64。

Ensminger，A.、Van Dorsselaer，A.、Spyckerelle，C. *et al.*，1974，Pentacyclic triterpenes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers：origin and significance. In：Advances in Organic geochemistry 1973. Paris：Technip，245～260。

Fu Jiamo，Sheng Guoying，1989，Biological marker composition of typical source rocks and related crude oils of terrestrial origin in the People's Republic of China：a review. Applied Geochemistry.，4，13～22。

Moldowan，J. M.，Frederick，J.，Fago Robert，M. K. *et al.*，1991，Rearranged hopanes in sediments and petroleum. Geochim. Cosmochim. Acta，55，3333～3353。

Peters，K. E.，Moldowan，J. M.，1993，Guide for the application of biological markers，Prentice-Hall，192～198。

Peters，K. E.，Moldowan，J. M.，1991，Effects of source，thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum，Org. Geochem.，17（1），47～61。

Philp，R. P.，Gilbert，T. D.，1986，Biomarker distribution in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material，Org. Geochem.，10，73～84。

Van Dorsselaer, A., Albrecht, P., Ourisson, G., 1977, Identification of novel 17α (H) -hopanes in shales, coal, lignites, sediments and petroleum, Bull. Soc. Chim. Fr., 165～170.

Villar, J. H., Wilhelm Püttmann, Monika Wolf, 1988, Organic geochemistry and petrography of Tertiary coals and Carbonaceous shales from Argentina, Org. Geochem., 13, 1011～1021.

Schoell, M., Simoneit, B. R. T., Wang, T. G., 1994, Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in the Zoujing mine Baise Basin, South China—4. Biomarker souces inferred from stable carbon isotope compositions of individual compounds, Org. Geochem., 21, 713～720.

Seifert, W. K., 1975. Source rock/oil correlations by C_{27}～C_{30}biological marker hydrocarbons. In: Advances in Organic Geochemistry, 21～44.

Zumberge, J. E., 1987, Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: a multivariate statistical approach, Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1625～1637.

板桥地区源岩中的支链烷烃

侯读杰　王铁冠　黄光辉　钟宁宁

板桥地区烃源岩中的支链烷烃主要包括异构、反异构、单甲基中间支链烷烃、类异戊二烯烷烃。通过对源岩饱和烃馏分GC/MS分析，共检测到各类支链烷烃61种，并对其进行了化合物鉴定。文中还对这些化合物分布特征及生源进行了初步的探讨，经分析，作者推测这类化合物大多反映细菌生源贡献。

支链烷烃从广义上讲包括类异戊二烯烷烃、单甲基支链烷烃和多甲基支链烷烃。它们是在各类烃源岩和矿石燃料中分布最为普遍的一类化合物。从化合物的丰度来看，类异戊二烯烷烃化合物的含量最高，其次为单甲基支链烷烃，多甲基支链烷烃含量最低。单甲基支链烷烃又可细分为2-甲基烷烃（异构烷烃）系列，3-甲基烷烃（反异构烷烃）系列及中间甲基支链烷烃系列。由于中间甲基支链烷烃化合物异构体常常共溢出，在文献中常被称为X化合物。笔者在对板桥地区烃源岩和原油的研究中，检测到较为丰富的支链烷烃，现结合其分布特征，对其产出的地球化学意义进行初步的探讨。

一、样品与实验条件

本研究所选择样品主要取自黄骅坳陷板桥凹陷沙河街组。

板桥凹陷位于黄骅坳陷中部，为一走向北东向的箕状凹陷。沙河街组是本区主要产层，同时也是本区油、气的主要源岩。沙河街组主要为滨、浅湖相砂泥岩沉积。其中，沙一段和沙三段为半深水-深水湖相沉积，源岩的有机质丰度较高。沙二段为气候干旱的滨浅湖相沉积。总体上来说，本区沙河街沉积属亚热带-暖温带性气候性沉积，且存在大型水下冲积扇，由于靠近物源，有较高含量的陆源输入。

岩样的氯仿抽提物和原油采用常规的柱色层方法分离出饱和烃。饱和烃在岛津GC-9A型色谱仪和Finnigan-MAT TSQ-45型GC/MS系统上进行色谱及色谱-质谱分析。色谱条件：SE-54弹性熔硅毛细管柱（25m×0.25mm i.d.），程序升温以4℃/min自100℃升至300℃，载气为氦气。色谱-质谱分析条件：采用SE-54弹性熔硅毛细柱（25m×0.25mm i.d.）；载气为氦气，程序升温，以4℃/min的速率由100℃升至220℃，然后以2℃/min的速率升至300℃。质谱电离能量70eV。

二、化合物的鉴定

支链烷烃化合物的鉴定主要是依据它们的保留位置（或保留指数）及质谱图，并结合文献发表的资料进行鉴定。

1. 异构和反异构烷烃系列

在SE-54弹性石英毛细柱上，这两个系列化合物常成对出现于同碳数的正构烷烃之前（图1，表1），而且异构烷烃的出峰顺序早于同碳数的反异构烷烃。

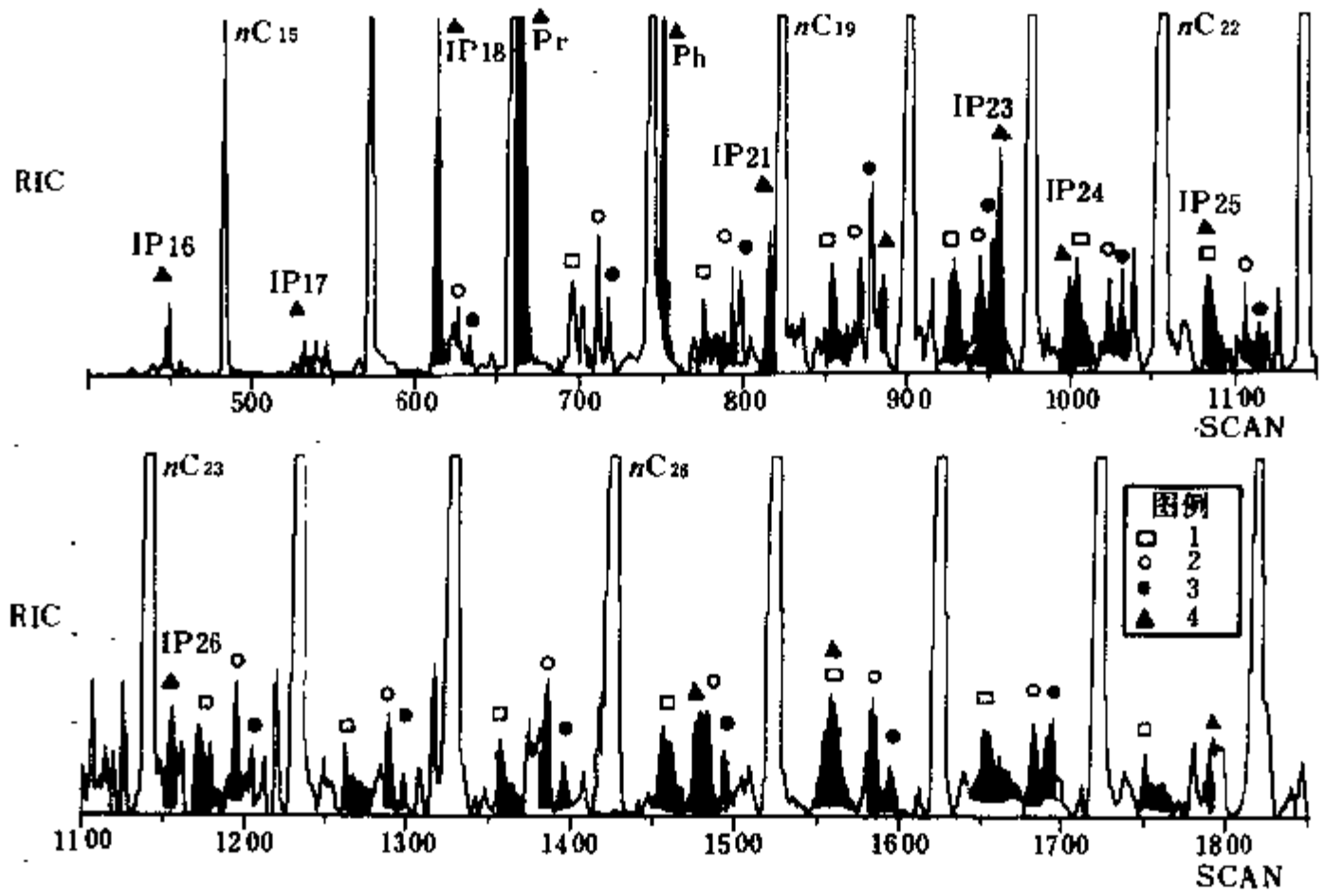


图1　板深16井4041m 泥岩（Es_2）中支链烷烃的分布图（化合物名称见表1）

1. X 化合物；2. 异构烷烃；3. 反异构烷烃；4. 类异戊二烯烷烃

表1　常见支链烷烃化合物的保留指数

扫描数	保留指数	化合物名称	简写
449	1461.1	2，6，10-三甲基十三烷	IP16
531	1552.2	2，6，10-三甲基十四烷	IP17
540	1562.2	2-甲基十五烷	IS16
546	1568.9	3-甲基十五烷	AS16
615	1646.6	降姥鲛烷	IP18
623	1655.7	C_{17}X 化合物	X17
627	1660.2	2-甲基十六烷	IS17
634	1668.2	3-甲基十六烷	AS17
666	1704.8	姥鲛烷	Pr
696	1740.5	C_{18}X 化合物	X18
702	1747.6	C_{18}X 化合物	X18
707	1753.6	C_{18}X 化合物	X18
712	1759.5	2-甲基十七烷	IS18
719	1767.9	3-甲基十七烷	AS18
752	1807.5	植烷	Ph
771	1831.3	不规则类异戊二烯	IP
776	1837.5	C_{19}X 化合物	X19

续表1

扫描数	保留指数	化合物名称	简写
793	1858.8	2-甲基十八烷	IS19
800	1867.5	3-甲基十八烷	AS19
817	1888.8	2，6，10，14-四甲基十七烷	IP21
833	1909.1	不规则类异戊二烯	IP
854	1936.4	C_{20}X 化合物	X20
871	1958.4	2-甲基十九烷	IS20
878	1967.5	3-甲基十九烷	AS20
886	1977.9	2，6，10，14-四甲基十八烷	IP22
925	2029.3	C_{21}X 化合物	X21
946	2057.3	2-甲基二十烷	IS21
952	2065.3	3-甲基二十烷	AS21
956	2070.7	2，6，10，14-四甲基十九烷	IP23
998	2125.0	2，6，10，14，18-五甲基十九烷	IP24
1004	2132.5	C_{22}X 化合物	X22
1023	2156.3	2-甲基二十一烷	IS22
1031	2166.3	3-甲基二十一烷	AS22
1084	2229.9	共溢出峰	X23+IP25
1107	2256.3	2-甲基二十二烷	IS23
1115	2265.5	3-甲基二十二烷	AS23
1155	2311.0	2，6，10，14，18-五甲基二十一烷	IP26
1171	2328.6	C_{24}X 化合物	X24
1196	2356.0	2-甲基二十三烷	IS24
1205	2365.9	3-甲基二十三烷	AS24
1263	2428.4	C_{25}X 化合物	X25
1289	2455.8	2-甲基二十四烷	IS25
1299	2466.3	3-甲基二十四烷	AS25
1358	2527.8	C_{26}X 化合物	X26
1376	2546.4	不规则类异戊二烯	IP
1386	2556.7	2-甲基二十五烷	IS26
1396	2567.0	3-甲基二十五烷	AS26
1456	2628.3	C_{27}X 化合物	X27
1478	2650.5	类异戊二烯	IP
1484	2656.6	2-甲基二十六烷	IS27
1495	2667.7	3-甲基二十六烷	AS27
1559	2732.3	共溢出峰	X28+IP
1584	2757.6	2-甲基二十七烷	IS28
1594	2767.0	3-甲基二十七烷	AS28
1652	2826.5	C_{29}X 化合物	X29
1683	2858.2	2-甲基二十八烷	IS29
1693	2868.4	3-甲基二十八烷	AS29
1751	2927.8	C_{30}X 化合物	X30
1792	2970.1	类异戊二烯	IP

异构烷烃和反异构烷烃的质谱图比较简单，它们的质谱基峰均为 M/Z57，异构烷烃具有明显的特征性碎片离子 M-15；M-43（图2），反异构烷烃的特征离子为 M-29。在样品中异构烷烃和反异构烷烃含量较高时还会出现分子碎片离子。

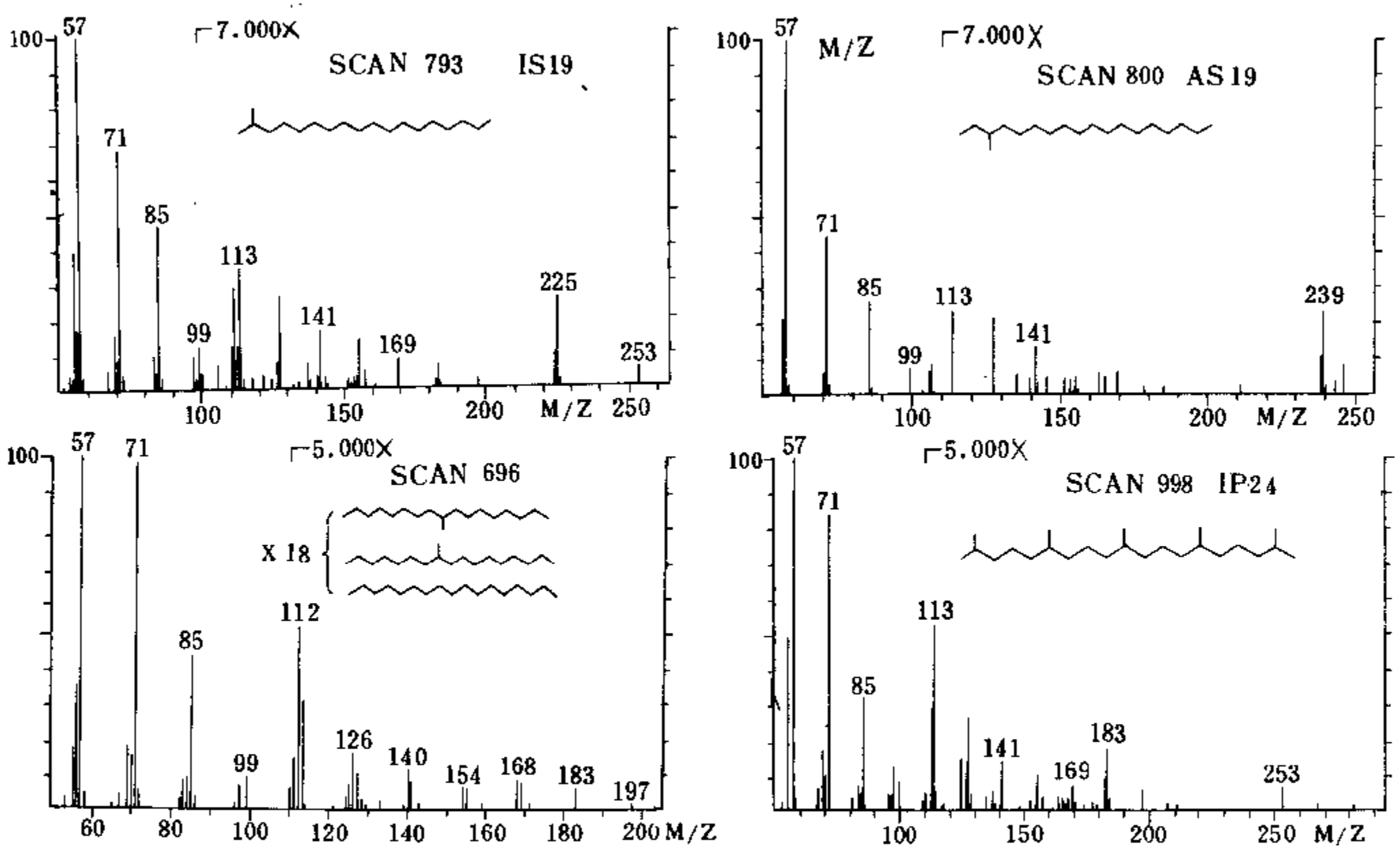


图2 几类支链烷烃化合物的质谱图

2. X 化合物

X 化合物是一系列不同取代碳位的单甲基支链烷烃异构体的混合物。X 化合物的出峰顺序位于同碳数的异构烷烃之前（图1），在质谱图和质量色谱图上，以具有一系列的 C_nH_{2n} 偶数碎片离子峰为特征（图2、图3）。这些偶数质量碎片离子是单甲基支链烷烃在紧连着支链的分子断裂而形成的。

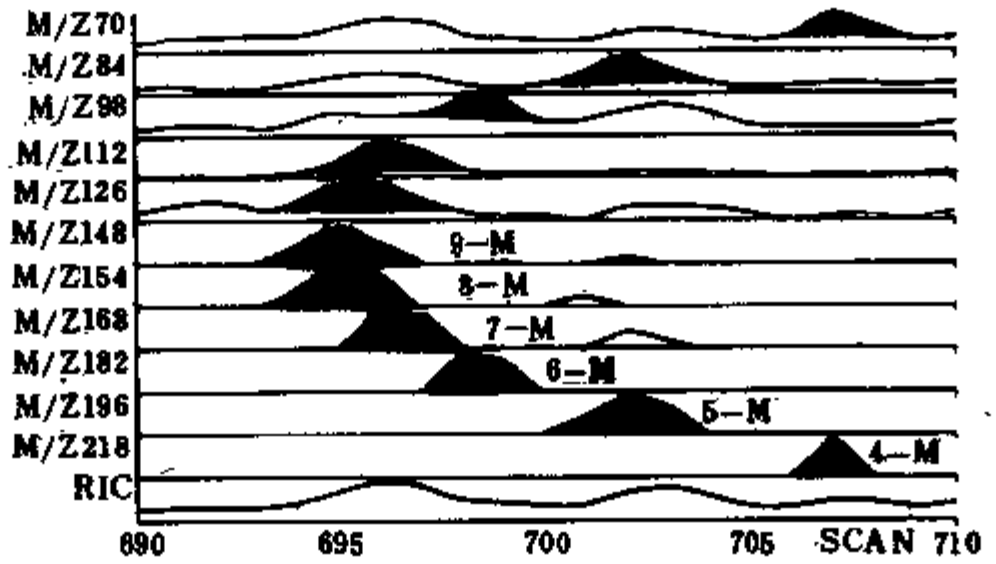


图3　X_{18} 化合物的质量色谱图

3. 类异戊二烯烷烃

对于饱和烃中小于等于 C_{20} 的植烷系列规则类异戊二烯，其丰度较高且较为常见，因而根据其保留位置就可以鉴别。对于大于等于 C_{21} 类异戊二烯烷烃，因为它们的丰度低，且常和其他类型的化合物共溢出，鉴定相对较为困难。本文主要依据它们的质谱图并结合其保留时间（位置），对大于等于 C_{21} 的长链类异戊二烯烷烃进行化合物定性（图1，表1）。

三、支链烷烃化合物的组成与意义

1. 异构和反异构烷烃

异构烷烃和反异构烷烃在板桥凹陷烃源岩和原油中普遍存在，相对丰度有一定差异。一般来说，异构烷烃的含量高于反异构烷烃，二者合计的含量可达5.3%。这两个系列的碳数分布范围较广，从 C_{16}～C_{29} 呈连续的正态分布，一般不具奇偶优势或者微弱的偶碳优势。Arpino (1973) 曾经报道了莱茵河谷始新世沉积物中的异构烷烃分布与植物中异构烷烃是相似的。Mold 等 (1963) 对烟叶中的支链烷烃分析表明，异构烷烃与反异构烷烃含量相近，且异构烷烃奇数碳占优势，反异构烷烃偶数碳占优势。Chaffee (1989) 在对煤中的异构和反异构烷烃进行了研究，发现在大多数样品中，常出现偶数碳原子的支链烷烃优势，并推测它们可能来自于高等植物和（或）细菌蜡。但是，2-、3-甲基羧酸在细菌类脂物中相当普遍（Kaneda，1977），它们脱羧即可形成异构和反异构烷烃。Tissot 等 (1984) 在印度尼西亚可能来自陆源有机质，被微生物强烈改造的高蜡原油中，发现有丰富的、无奇偶优势异构和反异构烷烃，这类化合物可能为微生物成因。同时，近年来在南极岩石样品中检测到了长链的反异构酸和反异构烷烃，并被认为来自于岩石内的隐性微生物 (Mastumoto，1992)。这说明异构烷烃和反异构烷烃可能有多种成因。值得注意的是，Kissin (1987) 用 $nC_{24}H_{50}$ 与高岭石加热，可形成相当量的异构和反异构烷烃，即与 α-烯烃参与摧化重排成因有关。板桥地区的源岩成熟度不高，因而

可能与这种成因无关，笔者推测它们可能与高等植物经细菌改造或细菌本身生源所形成。

2. X 化合物

X 系列化合物一般在源岩饱和烃馏分中含量较低，一般约占0.4%左右，最高占整个馏分2.5%，在大多数样品中，X_{18}丰度较高。X 化合物的生源目前还不完全清楚，但目前的研究成果可以提供一些有关该化合物成因的线索。蓝细菌是目前发现的能够形成中间支链烷烃的生源母质，它形成的中间支链烷烃尤以7-甲基和8-甲基支链烷烃较为常见，且X_{18}较丰富(Jentaie Shica *et al.*，1990)。板桥地区源岩和原油中 X 化合物也具有上述特征，这表明蓝细菌对板桥地区源岩中 X 化合物形成有着较为重要的贡献。但是，上述成因还难以概括整个板桥地区 X 化合物成因，因为一般来说，蓝细菌形成的 X 化合物为C_{15}～C_{20}范围，而本区 X 化合物的碳数范围为C_{15}～C_{30}，所以细菌中存在的中间支链官能团类脂物（羧酸、醇等）也可能为 X 化合物的生源母质。如在海绵和与其共生细菌磷脂中检测到了单甲基支链羧酸可达C_{30}(Walkup *et al.*，1981；Dasgupta *et al.*，1984)。据研究，细菌中的甲基支链不饱和脂肪酸主要是控制细菌胞壁的流动性 (Dowling *et al.*，1986)。中间支链的甲基和碳链分布范围受生态环境含氧量的控制。在板桥地区源岩中 X 化合物含量尤以湖盆干燥、充氧的沙二段源岩中相对较高，表明 X 化合物可能与源岩生态环境有一定的关系，同时，X 化合物的含量与分布与源岩的成熟度没有关系，即 X 化合物与异构和反异构烷烃似乎不大可能是由成岩过程中甲基转移或催化重排所形成。上述推论和假设尚需今后的工作进一步来验证。

3. 长链类异戊二烯烷烃

大于C_{20}的长链类异戊二烯在地质样品中丰度相差较大，与小于或等于C_{20}植烷系列相比，含量较低。以板桥地区源岩为例，植烷系列占源岩饱和烃馏分的0.7%～14.6%，大于C_{20}的长链类异戊二烯占1.8%～8.6%。Volkman 和 Maxwell (1986) 对地质体中无环类异戊二烯的生源和成因进行较为详细的综述，在这里不作论述。总体来说，大于C_{20}的长链无环类异戊二烯烷烃主要反映原核微生物生源的贡献 (Volkman and Maxwell，1986)。

主要参考文献

Johns，R. B.，1986，王铁冠等译，1991，沉积记录中的生物标志物，北京：科学出版社。

Arpino，1973，Les，lipides de Sediments Lacustres eocenes，Thesis of University，Straasbourg。

Fowler，M. G.，Douglas，A. G.，1987，Saturated hydrocarbon biomarker in oils of late Precambrian age from Eastern Siberia，Org. Geochem. 11 (3)，201～203。

Jentaie Shiea，Simon，C.，Brassell，David，M. Ward，1990，Mid-chain branced monoand dimethyl alkanes in hot spring cyanobacterial mats：A direct biogenic source for branched alkanes in ancient sediments?Org. Geochem. 15 (3)，223～231。

Kissin，Y. V.，1987，Catagenesis and composition of petroleum：Origin of alkanes and isoalkanes in petroleum crudes，Geochim. Cosmochim. Acta，51，2445～2457。

Klomp，U. C.，1986，The chemical structure of a pronounced series of isoalkanes in South Oman crudes，Org. Geochem. 10，807～814。

Matsumoto，G. I.，1992，Novel long-chain anteiso-alkane and anteiso-alkanoic acid in Antarctic rocks colonized by living and fossil cryptoendolithic microorganisms，J. of Chromatography，598，267～276。

Summons，R. E.，1987，Branched alkanes from ancient and modern sediments：isomer discrimination by GC/MS with multiple reaction monitoring，Org. Geochem. 11 (4)，281～289。

芳　烃　化　合　物

半咸水-咸水沉积源岩中的芳烃化合物剖析

侯读杰　张传林　李贤庆　王铁冠

本文通过对洪泽凹陷半咸水-咸水沉积源岩的芳烃化合物剖析，探讨该类沉积中的芳烃化合物的特征，结果表明：脱羟基维生素E和含硫化合物是半咸水-咸水沉积中最为特征的化合物，它们的分布可帮助判断源岩的古水体盐度。同时，在半咸水沉积源岩中存在着丰富的芳香甾烷。因为该沉积体系近物源、搬运距离短，还保存有一定量的高等植物及经微生物改造的高等植物芳烃标志物。

半咸水-咸水沉积源岩是我国陆相烃源岩中一个重要组成部分，并广泛分布于我国的第三纪沉积盆地中。如渤海湾盆地、柴达木盆地、苏北盆地、江汉盆地、百色盆地等。历年来的石油勘探实践表明：在半咸水-咸水沉积体系中常赋存着丰富的油气资源，特别是低熟油气资源。因此，有必要加强对半咸水-咸水沉积体系源岩地球化学特征的研究。近些年来，有许多研究者对该类源岩的饱和烃化合物进行了研究和总结，如植烷优势、高伽马蜡烷、正构烷烃的奇偶优势或偶奇优势、正构烷烃的三峰态分布等（傅家谟，1985；彭平安等，1989；张国防等，1993；妥进才等，1994；侯读杰等，1994）。芳烃馏分常为半咸水-咸水沉积源岩一个重要馏分，其含量可占整个可溶有机质族组成9%～60%左右。与饱和烃标志物相比，对半咸水-咸水沉积源岩中芳烃化合物研究程度相对较低，特别是在有关芳烃化合物的生源、成岩演化途径等方面尚不完全清楚。近些年来，在芳烃标志物和含硫化合物的研究方面取得了相当大的进展（Sinninghe Damste *et al.*，1990；王培荣，1993；王铁冠，1991），为对源岩中芳烃化合物的剖析提供了契机。笔者尝试着以苏北盆地洪泽凹陷源岩为主，结合对其他地区的研究，探讨半咸水-咸水沉积源岩的芳烃化合物分布特征。

一、区域地质背景

洪泽凹陷位于苏北盆地西部，为一周缘环山的狭长型沉积凹陷。江苏境内有三个次凹，即依次为管镇次凹、成河次凹、顺河次凹，面积约1800km^2。由于凹陷内部凹隆相间，且为北东走向狭窄的长形，仅西南端靠狭窄的通道与金湖凹陷相连通，从而造成了凹陷内多物源、近距离搬运的封闭或半封闭的沉积特征。在洪泽凹陷内，以管镇次凹和顺河次凹勘探程度相对较高。管镇次凹阜四段为半咸水-咸水沉积，根据微量元素等资料计算的古水体盐度约为1.5%～1.7%，不存在典型的石盐、石膏等盐类，为正常的湖相砂泥岩沉积。顺河次凹阜二段—阜四段为咸水-盐湖相沉积，在纵向上淡化与咸化呈互为消长变化，即使在淡化期，计算的古水体盐度也达3%～4%。除砂、泥岩沉积外，在淡化期为白云质泥岩，咸化期沉积有石膏、石盐、芒硝等厚层的盐类。因此，洪泽凹陷的古地理环境可以为研究半咸水-咸水沉积源岩的地化特征提供便利的条件。

在本研究中，源岩的地球化学分析和实验条件均与以前相同（侯读杰等，1993）。

二、源岩的芳烃化合物组成与分布

洪泽凹陷源岩中的芳烃化合物可分为常规多环芳烃、芳香甾、萜类、脱羟基维生素E、含硫化合物等（图1）。但化合物的组成在不同环境、层段的源岩中有一定的差别。现按其化合物类别简介如下：

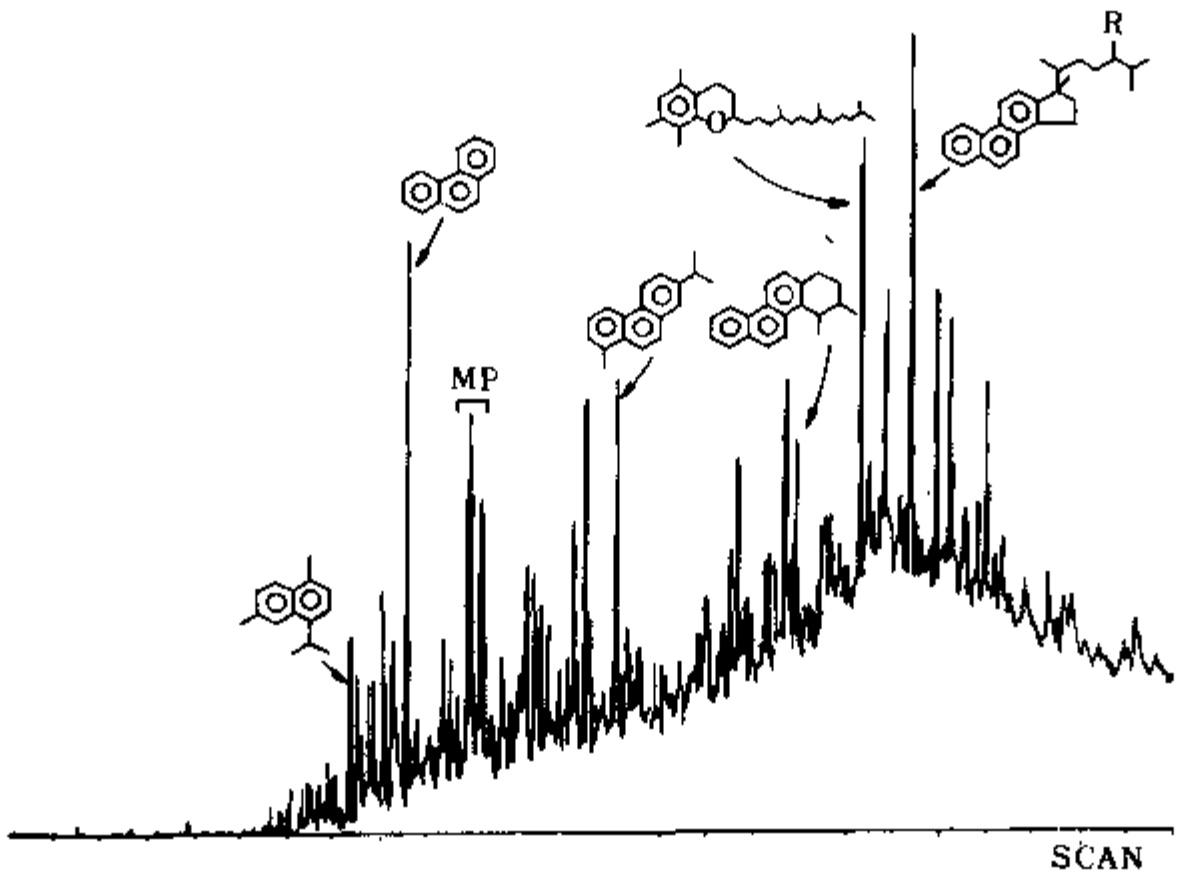


图1　源岩中芳烃化合物总离子流图
（以管镇次凹兴隆1井2045.6m 泥岩为例）

1. 萘系列

萘系列是芳烃馏分中常见的一个系列化合物，它占整个芳烃组成的0.2%～20%（表1），

表1　洪泽凹陷泥岩的芳烃化合物组成（%）

次凹	层位	井号	井深(m)	常规多环芳烃							芳香萜类						芳香甾烷		脱羟基维生素E	含硫化合物				苝	其他
				烷基苯系列	烷基萘系列	非系列	茋系列	联苯系列	芴系列	氧芴系列	倍半萜、二萜	脱A三萜类	8,14—断三萜类	陆源三萜类	三环萜烷	苯并藿烷	双芳甾烷	三芳甾烷		烷基噻吩类	四氢化噻吩及噻烷	苯并噻吩系列	硫芴系列		
顺河	Ef_4	郑场1	866.5	12.1							18.5						31.8		13.4	7.2				微	16.9
				0.8	5.6	3.6	0.8	微	微	1.3	6.3	4.2	4.2	微	0.8	3.0	21.6	10.2		0.6	微	5.4	1.2		
	Ef_3	顺1	2024	3.1							0.7						9.2		7.6	85.1				微	3.5
				1.2	0.2	0.7	微	微	0.4	0.6	微	微	微	微	0.7	微	微	微		0.8	65.2	16.1	3.0		
	Ef_2	顺1	2535	27.7							10.0						9.2		12.0	32.7				微	8.4
				1.1	17.9	3.9	0.6	0.7	3.1	0.4	6.8	0.9	微	微	1.7	0.6	7.7	1.5		1.2	13.6	16.5	1.4		
管镇	Ef_4	管1	894.0	35.5							14.0						1.0		10.2	16.7				1.7	20.9
				26.4	3.7	3.9	0.9	微	0.1	0.5	2.0	1.4	7.6	微	1.7	1.3	微	1.0		14.0	微	2.6	0.1		
	Ef_4	铁1	1403.5	23.5							18.3						11.9		22.8	4.9				微	18.6
				2.0	18.2	1.7	微	1.1	0.5	微	3.9	微	5.6	3.7	1.1	4.0	9.9	2.0		微	1.3	1.7	0.9		
	Ef_4	兴隆	2045.6	37.8							13.5						20.2		6.1	2.7				微	19.7
				0.7	14.1	17.3	1.2	0.5	1.2	2.8	2.8	2.2	微	0.9	5.0	2.6	2.1	18.1		微	微	微	2.7		

注：微是指该类化合物的含量小于0.1%

除在个别埋藏浅和富含硫化物的样品中萘系列含量较低外，萘系列一般占整个芳烃组成的14%～19%。这可能是由于源岩的成熟度较低或萘系列易于运移所致。检测到的萘系列又可按支链的结构细分为两类：

（1）常规萘系列　这些萘系列一般包括萘—C_4-萘（图2）。萘系列的分布同样受有机质生

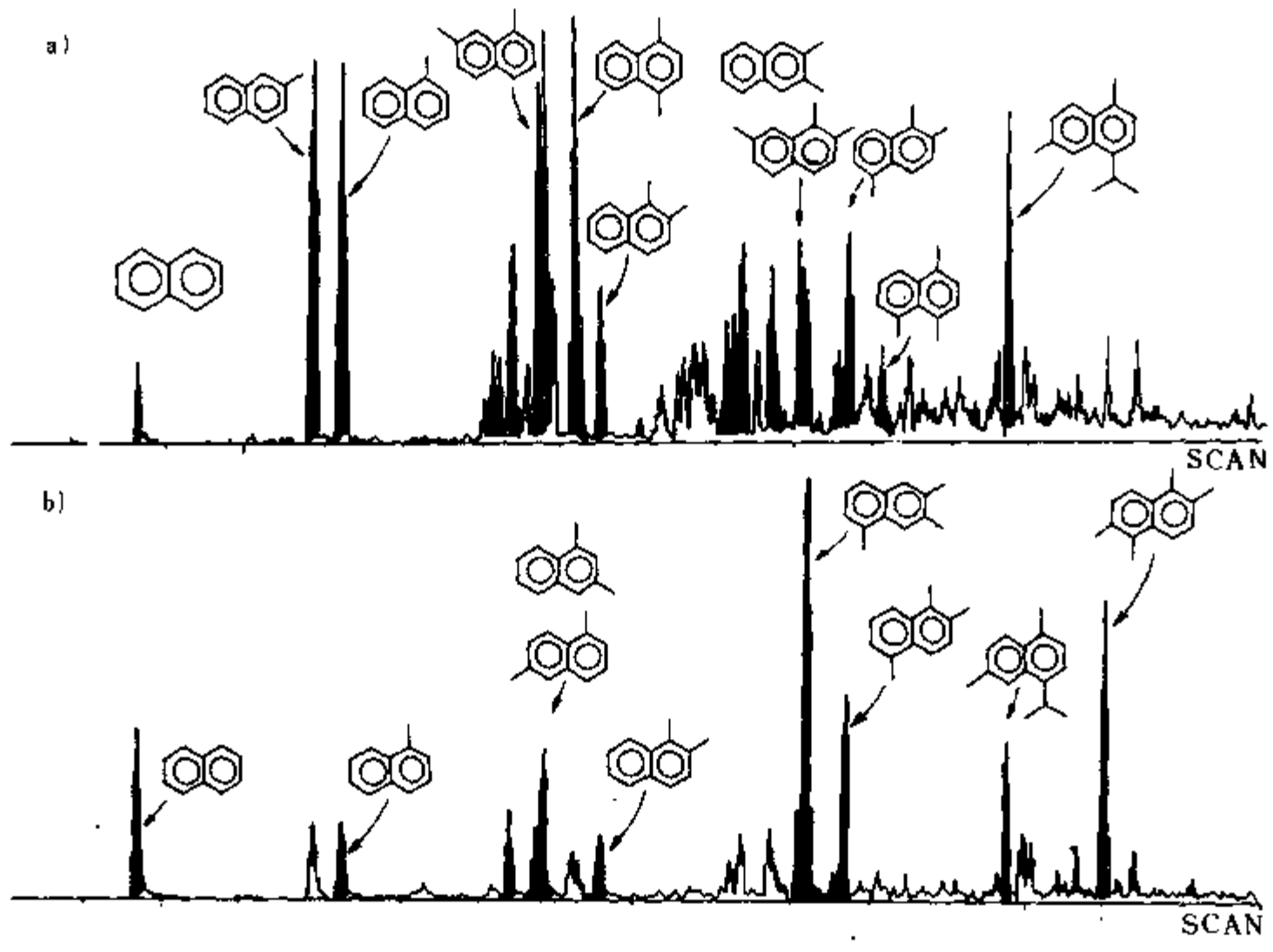


图2　不同层段烃源岩萘系列（M/Z178＋192＋206＋220＋234）质量色谱图

a）郑场1井阜一段；b）'顺1井阜三段

源、沉积-成岩环境、成熟度等多重因素的控制。以图2为例，郑场1井阜一段样品有机质类型较差，R_o=0.51%，萘系列以C_3-萘和C_4-萘为主；而顺1井阜三段源岩有机质类型较好，R_o=0.61%，萘系列中C_2-萘为主。萘系列中卡达烯即为典型的陆源标志物，卡达烯和惹烯的含量还有助于判断凹陷的物源方向。以顺河次凹为例，在阜二段时，位于斜坡带的郑场1井（北部）卡达烯和惹烯含量较低，而位于深湖相的顺1井（南部）卡达烯和惹烯的含量很高。初看起来，似乎与古沉积环境相矛盾，经分析发现，这与顺河次凹北部的物源输入方向有关，而郑场1井远离物源区，卡达烯和惹烯含量较低。地震相分析也同样表明，顺1井附近有水底扇沉积，肯定了这种物源输入的可能性。值得注意的是，在顺河次凹顺2井阜四段、顺1井阜三段上部、郑场1井阜一段均检测到了较高含量1，2，5，6-四甲基萘和1，2，5-三甲基萘。据研究，这类化合物可能有两种形成途径（Alexander *et al.*，1988；Puttmann，1987）：高等植物生源香树精、树脂生源的刺柏酸（图3）。从该类化合物的分布来看，它们与卡达烯的丰度无关，且多分布于有机质丰度低（极度咸化）的源岩中。与此同时，源岩中还检测到一定量的芳构化8，14断陆源萜类，推测它们可能系与卡达烯生源不同的陆源有机质萜类化合化开环，经甲基迁移而形成。

（2）长链烷基萘系列　长链烷基萘系列是指基峰为M/Z 141或M/Z 142的长链正烷基萘，

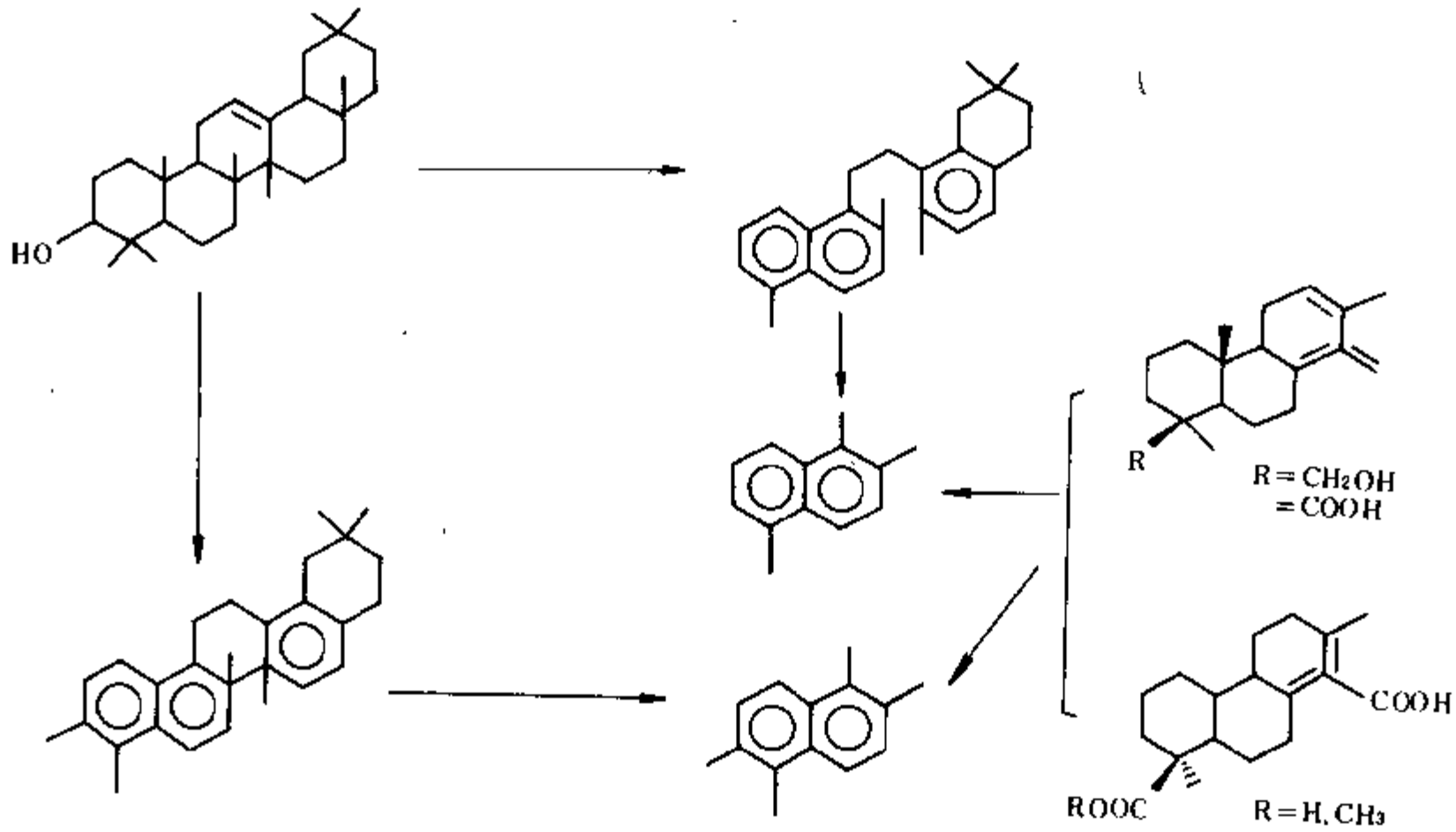


图3　沉积物中的1，2，5-三甲基萘和1，2，5，6-四甲基萘的可能生源

它们的碳数分布从C_{15}～C_{32}，一般每个碳数出现两个异构体，前者为2-甲基萘（β位），后者为1-甲基萘（α位）（图4）。该类化合物在原油和源岩中普遍存在，其分布型式有一定差异，在大

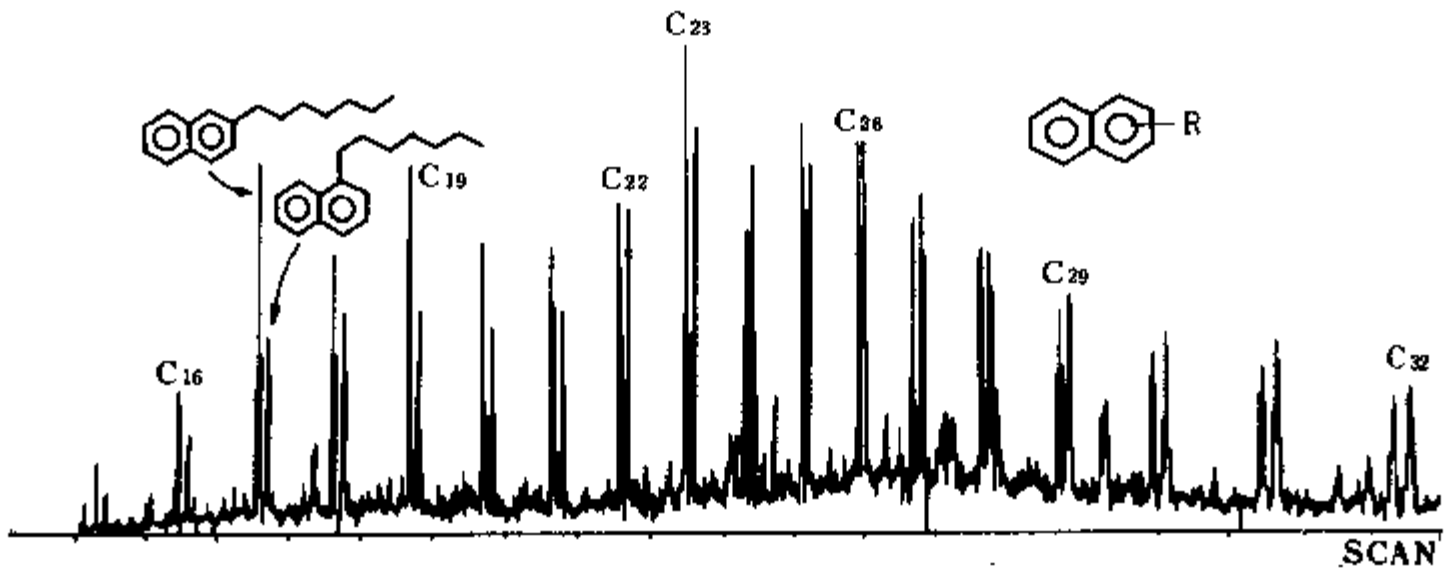


图4　管镇次凹894m 泥岩芳烃馏分中的长链烷基萘系列化合物

多数情况下，2-甲基萘的丰度高于1-甲基萘。在管镇次凹管1井源岩中，这类化合物2-甲基萘在碳数小于C_{23}时，前者高于后者，而当碳数大于C_{25}时，后者高于前者，这可能预示着烷基萘有多种成因。值得注意的是，该源岩长链烷基萘以C_{23}为主峰，而源岩饱和烃具有相对较高丰度C_{23}。据笔者研究，推测在半咸水-咸水环境某些特殊微生物（如藻类）可提供较高丰度的nC_{23}，长链烷基萘可能与这类生源有关。

2. 菲系列

菲系列化合物占泥岩芳烃组成的0.7%～17.3%，源岩中典型的菲系列化合物分布如图5所示。菲系列中具有生物标志意义的化合物主要有海松烯（1，7-二甲基菲）和惹烯，主要反映陆源高等植物生源的输入。总体上来说，在半咸水-咸水环境的管镇次凹（兴隆1井）深湖相及

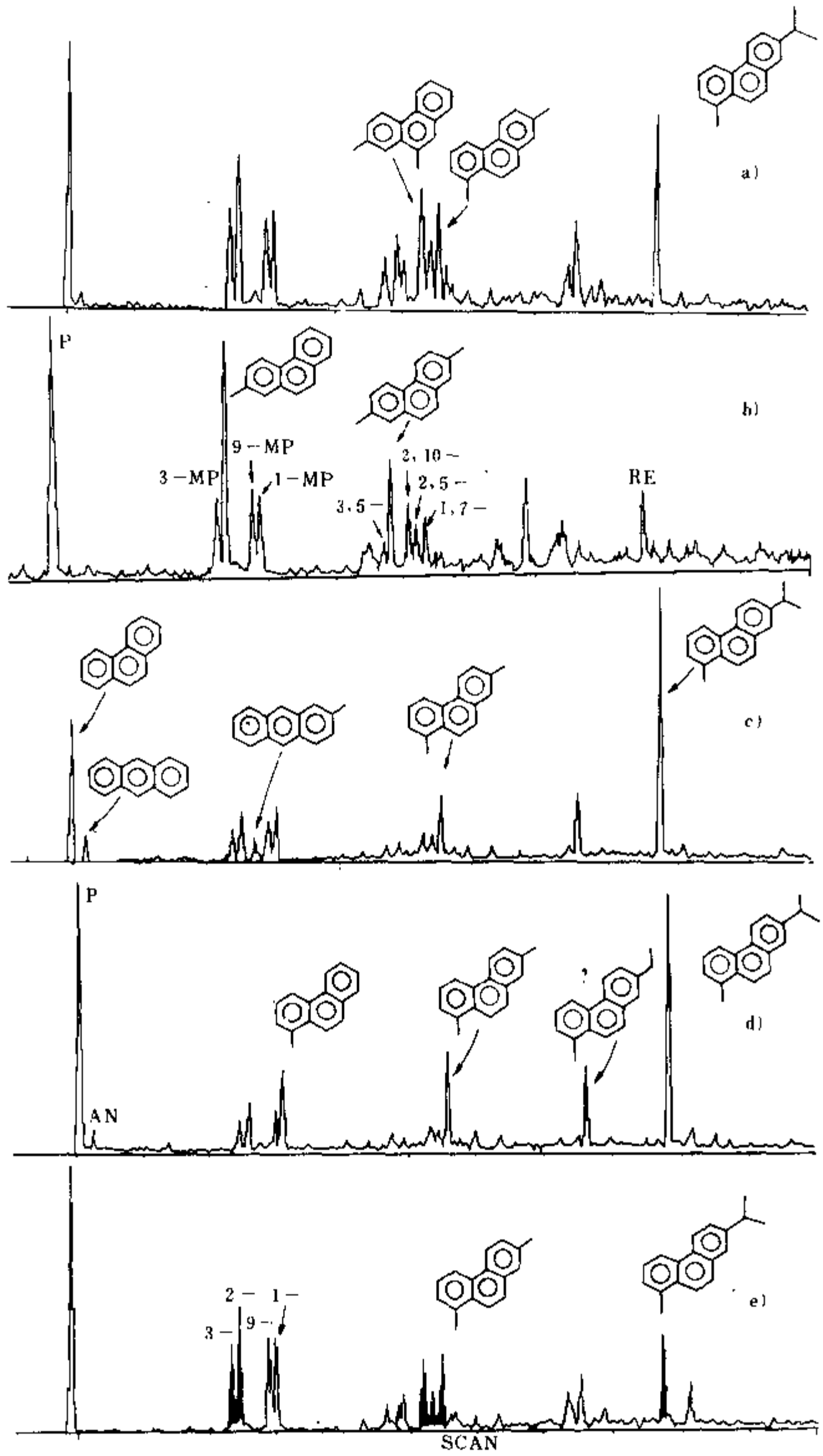


图5　不同层段源岩菲系列（M/Z 178＋192＋206＋220＋234）质量色谱图
a）顺1井，1947m（Ef_4）；b）顺1井，2024m（Ef_3）；c）顺1井，2381.5m（Ef_2）；
d）管2井，932.6m（Ef_4）；e）兴隆1井，2245m（Ef_4）

顺河次凹咸水湖相淡化期（顺1井，Ef_3）惹烯含量较低，藻类微生物较发育，有机质类型好。而此时2-甲基菲系列化合物的含量较高，可能与较高的菌藻微生物生源输入有关。同时，在陆源高等植物输入较高的情况下，1-甲基菲系列（图5c，d）较高，表明它们与惹烯和海松烯具有类似的成因。此外，蒽与惹烯也具有一定的相关性，也可能为一高等植物生源的潜在标志物。总之，菲系列化合物具有复杂的生源，既可能来自于高等植物的萜类，也可能由某些脂肪酸或胡萝卜素环化所形成（Erdman，1961，Gallegos，1981）。在应用甲基菲指数判断有机质成熟度时，应注意生源的影响。

3. 脱羟基维生素 E

脱羟基维生素 E 是半咸水-咸水沉积环境源岩芳烃组成中含量较高的一类化合物（图6），含量占整个芳烃组成的6%～23%（表1）。检测到的脱羟基维生素 E（MTTC）主要有8-甲基 MTTC（δ），7，8-二甲基 MTTC（γ），5，7，8-三甲基 MTTC。在7，8-二甲基 MTTC 前常出现一个小肩峰，即为5，8-二甲基 MTTC。据 Sinninghe Damste（1987）研究，脱羟基维生素 E 的存在常与古水体盐度有关；而且 α-脱羟基维生素 E/δ-脱羟基维生素 E 可以反映源岩沉

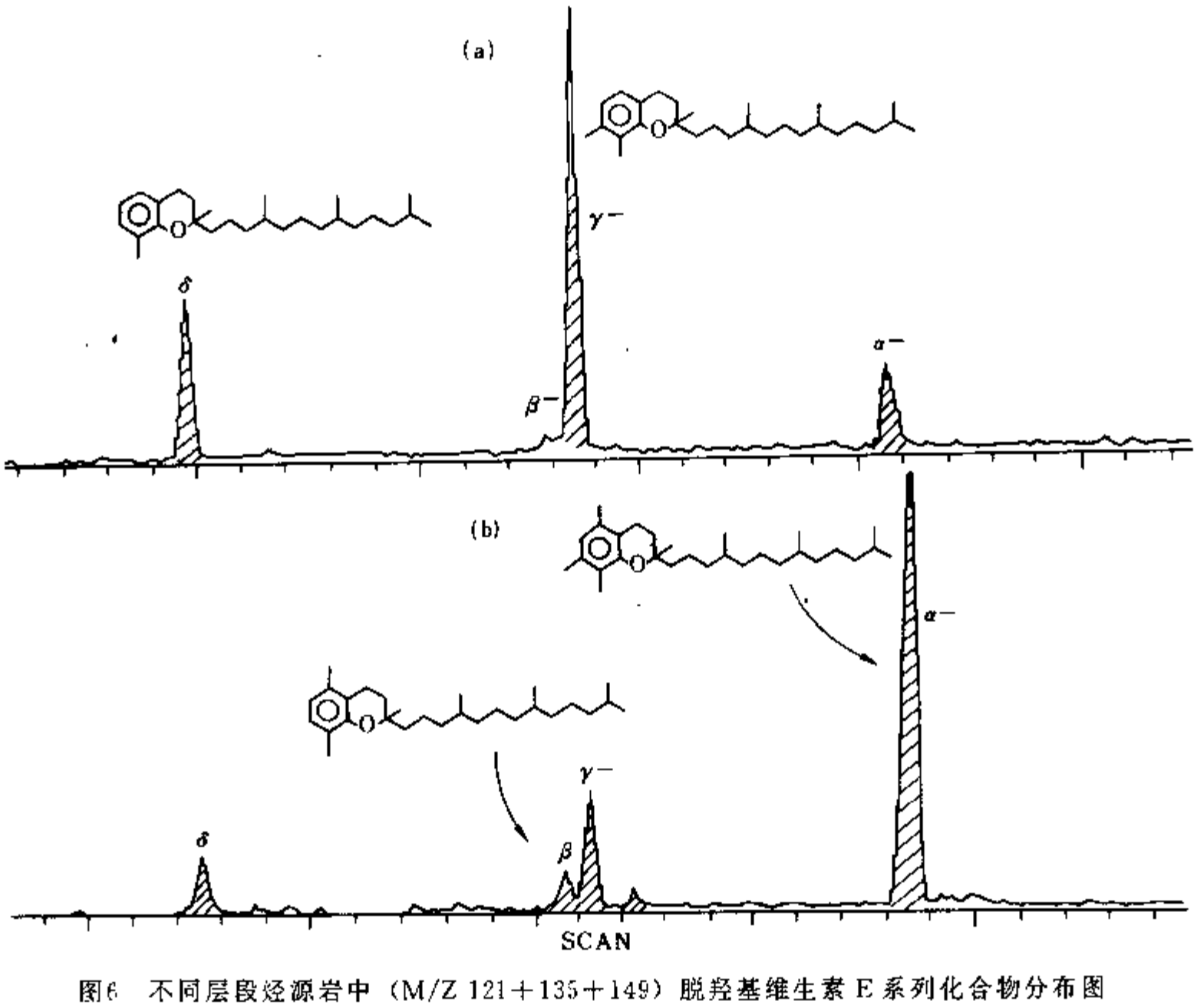


图6　不同层段烃源岩中（M/Z 121＋135＋149）脱羟基维生素 E 系列化合物分布图

(a) 郑场1井，866.5m；b) 管1井；894.0m

积时期的古水体盐度，该比值越低，古水体的盐度越高。在洪泽凹陷烃源岩中，脱羟基维生素 E 主要有两种分布型式（图6）。一种为咸水-盐湖相源岩以 γ-脱羟基维生素 E 和 δ-脱羟基维生素 E 为主，顺河次凹源岩即为这种分布型式。第二种分布型式以 α-脱羟基维生素 E 为主，管镇次凹源岩中的脱羟基维生素 E 为该种分布型式，反映了源岩半咸水-咸水的沉积特征（图6）。目前，对脱羟基维生素 E 的生源母质尚不清楚，Sinninghe Damste（1987）曾提出脱羟基维生

素 E 可能来源于非光合细菌。Vena del Gesso 蒸发盆地中的三甲基脱羟基维生素的碳同位素（−29.2‰）与藻类来源的类异戊二烯化合物碳同位素值（−25‰～−27‰）较为接近（Kohen *et al.*，1992）。Sinninghe Damste 在对法国 Mulhouse 盆地研究后，修正了自己的观点，提出水体上部的光合生物，在盐度为3.5%～15%时，主要产生单甲基和二甲基脱羟基维生素 E。洪泽凹陷中的脱羟基维生素 E 的生源可能与此相似。

4. 芳构化甾烷

芳构化甾烷包括单芳～三芳甾烷，而在芳烃馏分中，主要出现双芳甾烷和三芳甾烷。它们占芳烃组成由微量至33%，主要反映藻类生源输入。双芳甾烷的丰度除了与源岩的生源输入有关外，还反映了源岩的低成熟度。双芳甾烷的碳数分布为 C_{26}～C_{29}，常成对出现，系甾类化合物发生成岩芳构化的中间产物（图7）。以顺河次凹源岩为例，在成熟度很低的郑场1井阜四段

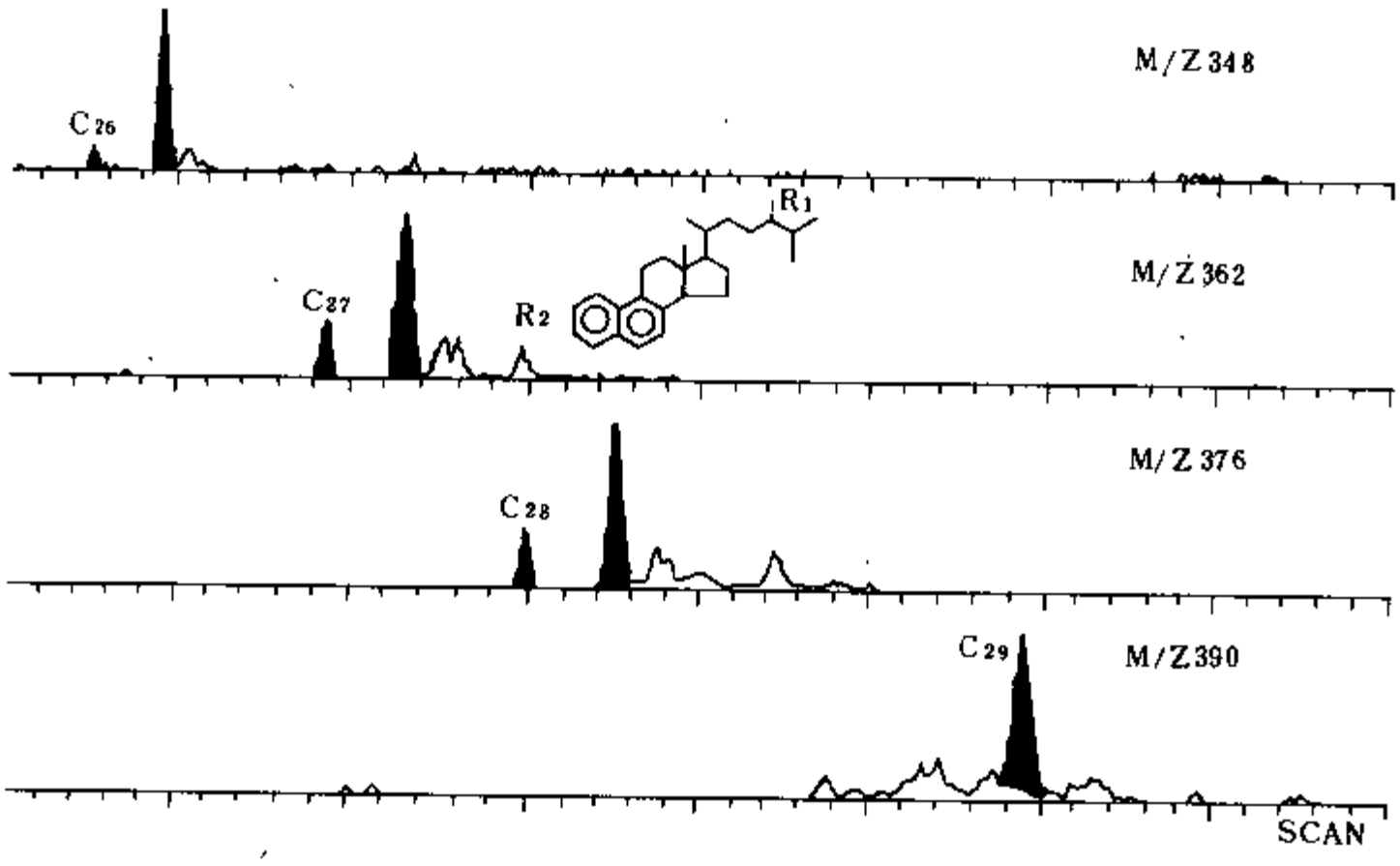


图7　顺1井1947.02m 泥岩中检测到的双芳甾烷质量色谱图

源岩中，双芳甾烷含量高达21.6%，而随着成熟度的升高，在顺1井2535m源岩中，双芳甾烷降为7.7%。三芳甾烷主要包括 M/Z 231和 M/Z 245两个系列化合物（图8），它们主要反映源岩的藻类、水生生物生源输入，在半深湖-深湖相源岩中较为发育，但同时随成熟度的升高而增加。

5. 脱-A-甾、萜类和8，14-断萜类

在洪泽凹陷半咸水-咸水源岩中检测到一定量的单芳脱-A-甾烷、单芳脱-A-萜类和8，14-断萜类，它们虽然含量不是很高，但却具有重要的地球化学意义。图9即为源岩中检测到的化合物。图9a 为单芳脱-A-甾烷，可能系由甾烷酮在 C-3和 C-4断裂、降解而形成。A 环的降解过程也可能与细菌的参与有关（Van Graas *et al.*，1982）。与甾烷化合物相似，它同样反映半咸水-咸水环境藻类生源的输入。图9b 中的未知化合物 A 很有意义，按照质谱图分析，它为单芳脱-A-萜类。在过去，通过与合成标样的质谱图对比，它曾被鉴定为单芳脱-A-奥利烷（Spyckerelle *et al.*，1977；Trendel *et al.*，1989；Wakeham *et al.*，1980）。Simoneit（1993）根据二叠系塔斯马尼亚藻中该类化合物的同位素值认为，它可能为单芳脱-A-伽马蜡烷。然而，该化合物的核磁共振资料表明它既不是单芳脱-A-奥利烷，也不是单芳脱-A-伽马蜡烷，它可能为

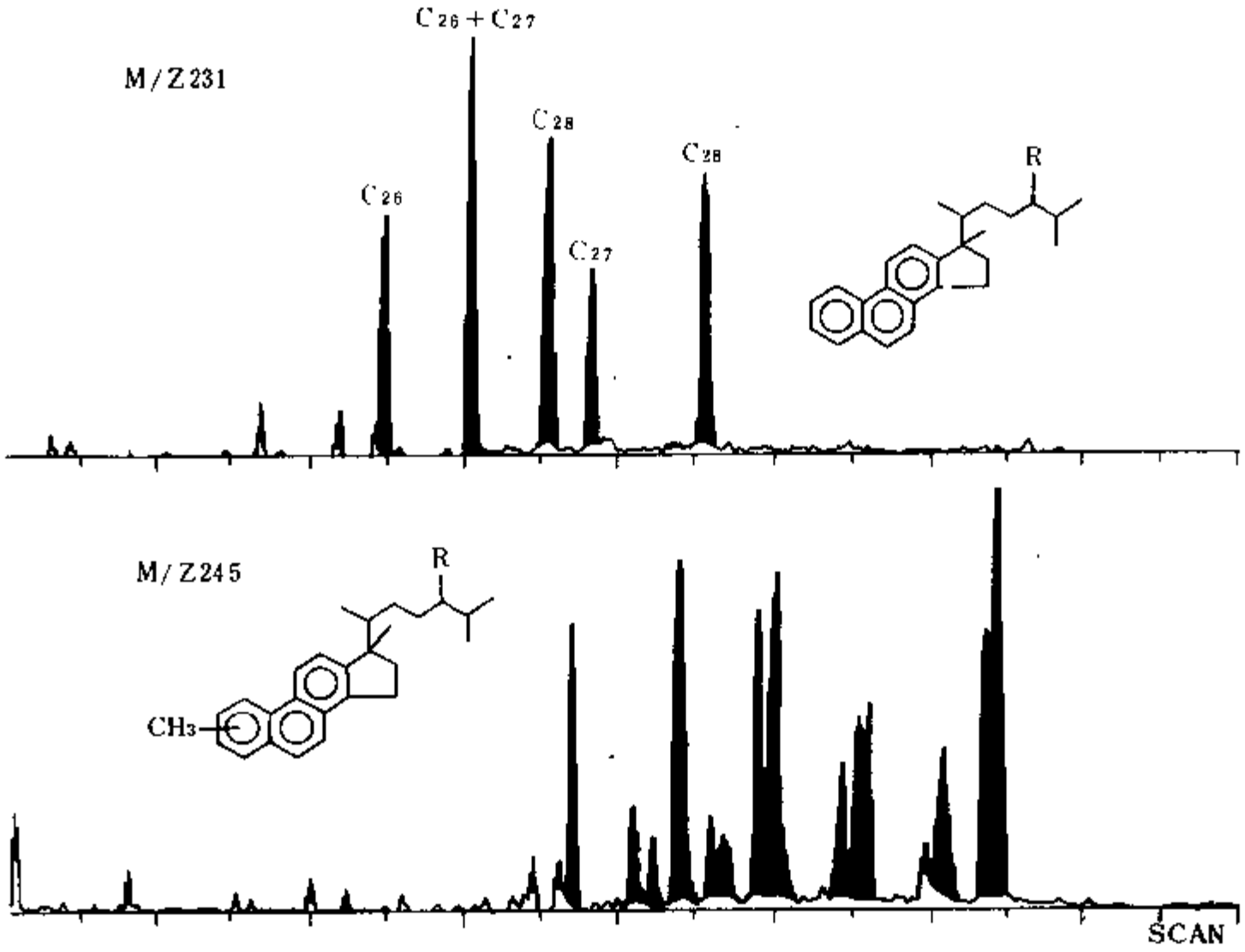


图8　兴隆1井2245m 泥岩中检测到的三芳甾烷质量色谱图

与三环萜烷系列化合物有着相似成因的单芳脱-A-萜类。图9c、d 分别为双芳的8，14-断四环萜和五环萜，它们为陆源萜类经细菌参与的生物光化学过程改造的产物。图9e、f 为三芳脱-A-乌散烷与三芳脱-A-奥利烷，同样系由陆源三萜类经光化学或微生物触媒发生降解脱去 A 环所致。在洪泽凹陷源岩中检测到这类化合物可能有两种成因：①在半咸水-咸水环境由于其半封闭、封闭的沉积特征，往往靠近物源，保存有一定量的陆源输入标志物；②半咸水-咸水环境存在着的厌氧微生物改造形成陆源改造的标志物。

6. 含硫化合物

含硫化合物包括长链烷基四氢化噻吩和噻烷（图10）、长链烷基噻吩、长链烷基苯并噻吩等系列化合物。这些含硫化合物常见于半咸水-咸水沉积源岩中。这是由于在这种沉积环境中，常存在丰富的硫酸盐还原菌，导致形成无机硫类越过沉积物中的铁。因此，相对较高丰度的含硫化合物是半咸水-咸水沉积的一个主要特征。长链烷基四氢化噻吩与噻烷主要存在于低熟源岩和低熟原油中。

（1）长链烷基四氢化噻吩与噻烷

长链烷基四氢化噻吩与噻烷系列化合物在源岩中含量相差极大，从微量至55.2%。这一方面是因为四氢化噻吩与噻烷极性较小，切割时易于混入饱和烃馏分，但同时也反映出该系列化合物与有机质生源和沉积环境密切相关。Schmid 等（1987）提出2，5-二烷基四氢化噻吩与2，6-二烷基噻烷可能是由正构烷烃与元素硫在成岩作用早期发生反应所致。但洪泽凹陷中的四氢化噻吩与噻烷均以 C_{18} 为主峰，分布型式相似，但与正构烷烃的分布型式不同，说明它们与这类成因无关，可能系无机硫类（H_2S，聚硫等）与官能团类脂物（存在双键或催化剂）发生反应所形成的（Sinninghe Damste *et al.*，1990）。

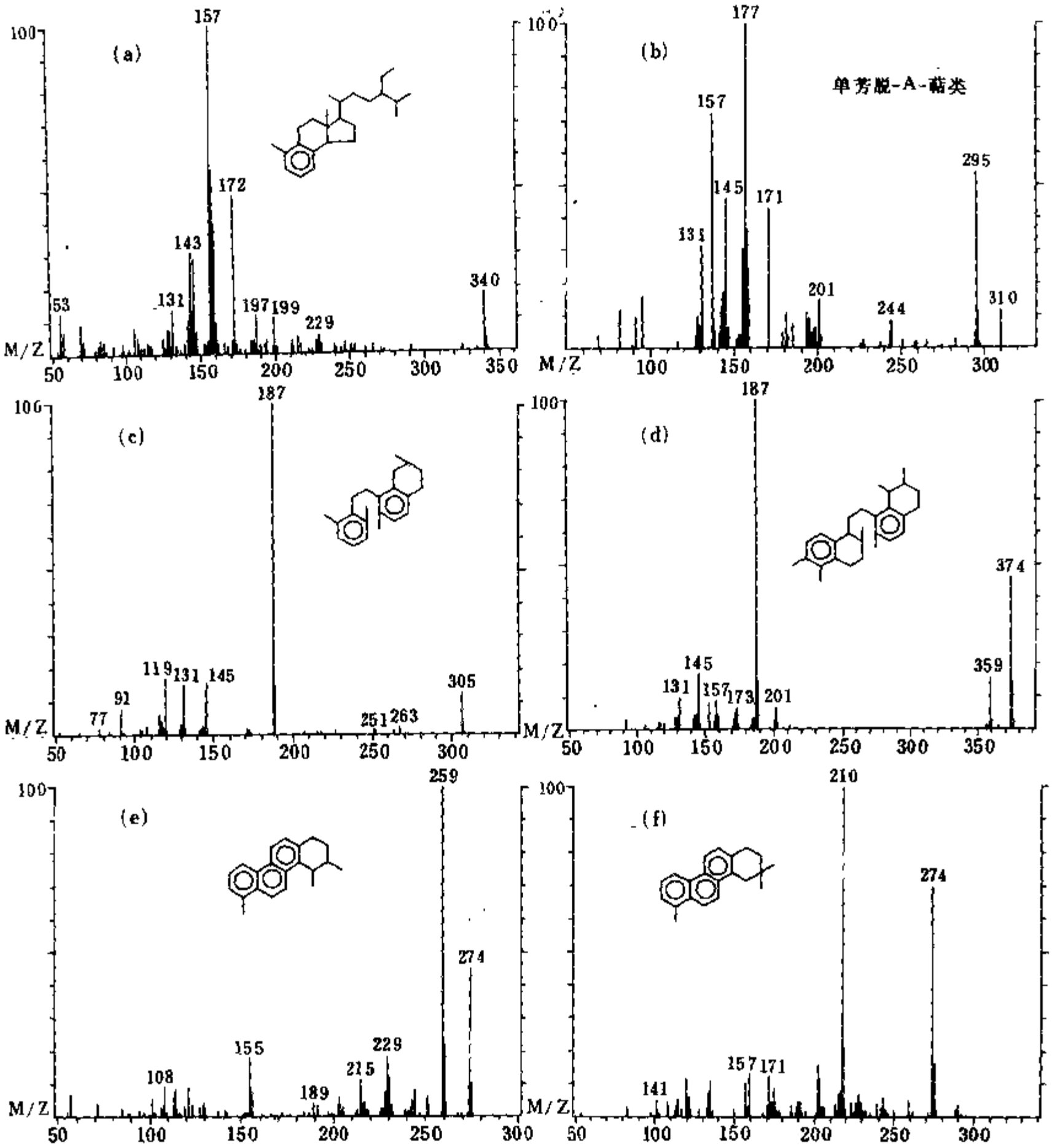


图9　部分芳烃标志物的质谱图

(2) 长链烷基噻吩系列

在样品中含量从微量至14%，碳数分布从C_{24}～C_{32}。在洪泽凹陷源岩中共检测到三个系列，其中以M/Z 97为基峰的长链烷基噻吩的丰度最高，且在M/Z 97，M/Z 125质量色谱图中，噻吩系列具有极为明显的奇偶优势，与正构烷烃分布相似，在C_{25}～C_{32}之间出现奇偶优势，这表明它们的生源可能有一定的成因联系。

(3) 苯并噻吩和二苯并噻吩系列

与四氢化噻吩、噻吩相比，苯并噻吩与二苯并噻吩的热稳定性依次升高，其丰度主要受源岩成熟度的控制。以管镇次凹阜四段源岩为例，随源岩的成熟度增加，二苯并噻吩的含量由

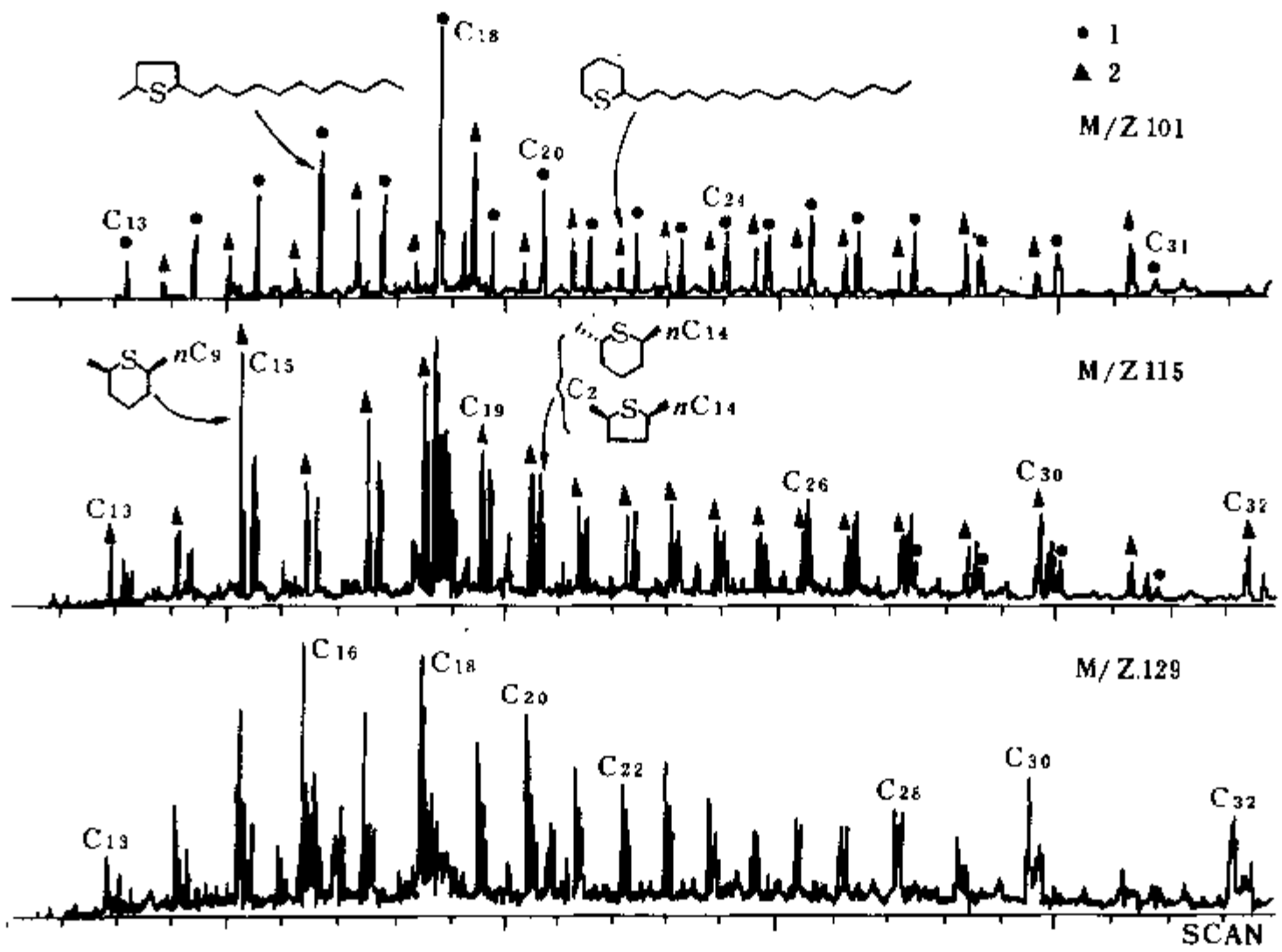


图10　顺1井2024m 泥岩中检测到的四氢化噻吩与噻烷系列化合物

1.四氢化噻吩系列；2.噻烷系列

0.1%增加至2.7%，烷基四氢化噻吩与噻吩系列化合物趋于消失。

总之，除了上述讨论的几个系列芳烃化合物外，还检出了种类繁多的其他系列化合物，在这儿，限于篇幅，就不一一论述了。

三、结　　论

(1) 半咸水-咸水沉积源岩芳烃组成中主要有两类化合物可以有助于判断古水体盐度，即脱羟基维生素和含硫化合物。在半咸水-咸水沉积中，以 α-脱羟基维生素 E 为主。在咸水-盐湖相沉积中，则以 γ-脱羟基维生素 E 和 δ-脱羟基维生素 E 为主。

(2) 由于在半咸水沉积中，藻类生源输入较高，在芳烃馏分中常存在丰富的芳香甾烷，而在极度咸化不利于藻类生长的环境中，芳香甾烷的含量较低。

(3) 因为半咸水-咸水沉积的强还原、近物源的半封闭-封闭沉积特征，源岩中常保存一定量的陆源标志物，特别是经细菌改造的陆源标志物。

主要参考文献

傅家谟、盛国英、江继纲，1985，膏盐沉积盆地形成的未熟石油，石油与天然气地质，6 (2)，150～158。

侯读杰、王铁冠、黄光辉、王培荣，1994，低熟源岩中五环三萜类的分布型式，江汉石油学院院报，16 (4)，39～45。

彭平安、傅家谟、盛国英、江继纲，1989，膏盐沉积环境浅成烃类的有机地球化学特征，中国科学 (B 辑)，1，84～92。

王铁冠、Simoneit，1991，广西百色盆地州景矿第三系褐煤有机地球化学与煤岩学研究一 Ⅱ，多环芳烃的组成特征，沉积学报 (增刊)，9～20。

王培荣，1993，生物标志物质量色谱图集，北京：石油工业出版社，178。

姜进才、郜宏舜、贡杏珍，1994，盐湖相生油岩中某些地球化学参数与沉积环境的关系，沉积学报，12 (3)，114～118。

张国防、吴德云、马金钰，1993，盐湖相石油的早期生成，石油勘探与开发，20 (5)，42～48。

Alexander, R., Larcher, A. V., Kagi, R. I., 1988, The use of plant-derived biomarkers for correlation of oils with source rocks in the Cooper/Eromanga basin system. APEA, 310～323.

Puttmann, W., Villar, H., 1987, Occurrence and geochemical significance of 1, 2, 5, 6 tetramethylnaphthalene, Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 3023～3029.

Revil, A. T., Volkman, J K., O'leary, T., Summons, R. E., *et al.*, 1994, Hydrocarbon biomarkers, thermal maturity, and depositional setting of tasmanite oil shales from Tasmania, Australia, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 3803-3822.

Sinninghe Damste, de leeuw, J. W., 1990, Analysis, Structure and geochemical significance of Organically-bound sulphur in the geosphere: state of the art and future research, Org. Geochem., 16, 1077～1101.

Simoneit, B. R. T., Schoell, M., Robert, F. Dias, Aquino Neto, 1993, Unusual carbon isotope compositions of biomarker hydrocarbons in a permian tasmanite, Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 4205～4211.

黄县褐煤抽提物的芳烃组成和热演化历史

王培荣　侯读杰　林壬子

笔者采用GC/MS分析技术对黄县褐煤及其热模拟样品中的芳烃化合物进行检测，共检出6类65种不同芳构化程度的萜类化合物。这些化合物均具有良好的生物标志意义，可用于追索烃类的生源母质。通过对3个温阶模拟样品的芳烃组成对比，结合各温阶干酪根600℃热裂解定性、定量分析资料，讨论了芳构化萜类和烷基苯、萘、菲等系列化合物的组成和相对含量的热演化规律。

芳烃馏分是烃源岩和矿物燃料可溶有机构成的重要组成部分。由于芳烃馏分包含着丰富的地质-地球化学信息，对芳烃标志物的研究日益受到人们的重视（Chaffe *et al.*，1983，1984，1988；Hazai *et al.*，1986；Strachan *et al.*，1988）。Simoneit（1977）对芳构化二萜类的定性与应用进行了深人的研究。Alexander等（1988）提出了一些芳烃生源参数，并应用于盆地的油源研究，取得了明显的效果。国内傅家谟、盛国英、王铁冠等对各种类型煤中芳烃标志物研究及黄第藩、林壬子等对原油和生油岩中多环芳烃研究均做了大量的工作。目前，对煤成烃和低熟油的勘探已引起现场研究人员的注意。在这类原油中含有丰富的芳烃类标志物，故深入研究芳烃化合物具有重要的理论意义和实际意义。

一、样品及实验

样品取自山东黄县煤田北皂矿井下第三系黄县组，R_o=0.46%，其中有机显微组分组成以腐植组为主，占全岩基的91.6%，其中密屑体68%，细屑体10.4%；壳质组和惰性组含量较低，分别为5.8%和2.5%。

样品粉碎至100目，在索氏抽提器中用苯：甲醇=9：1的混合溶剂抽提48h，所得的抽提物经柱色层分离得到芳烃馏分。GC/MS分析用Finnigan-MAT TSQ-45型GC/MS/MS/DS联用仪。色谱条件：SE-54弹性石英毛细管柱30m×0.25mm，液膜厚0.25μm，炉温30min，载气He。质谱条件：电离能量70eV，离子源显示温度180℃。

二、芳烃组成

黄县褐煤抽提物芳烃的RIC如图1所示，共检测出6类65种芳烃化合物，加上烷基苯、萘等系列化合物，定性峰面积约占总峰面积的88%。

定性主要依据文献发表的质谱图和保留时间。部分峰仅根据质谱图推断，由于缺乏标样，因此只作初步定性。图1中56个较强峰的定性结果参见表1，其结构如图2所示。

现将表1中部分芳烃定性结果分类介绍如下：

（一）芳构化双环萜类

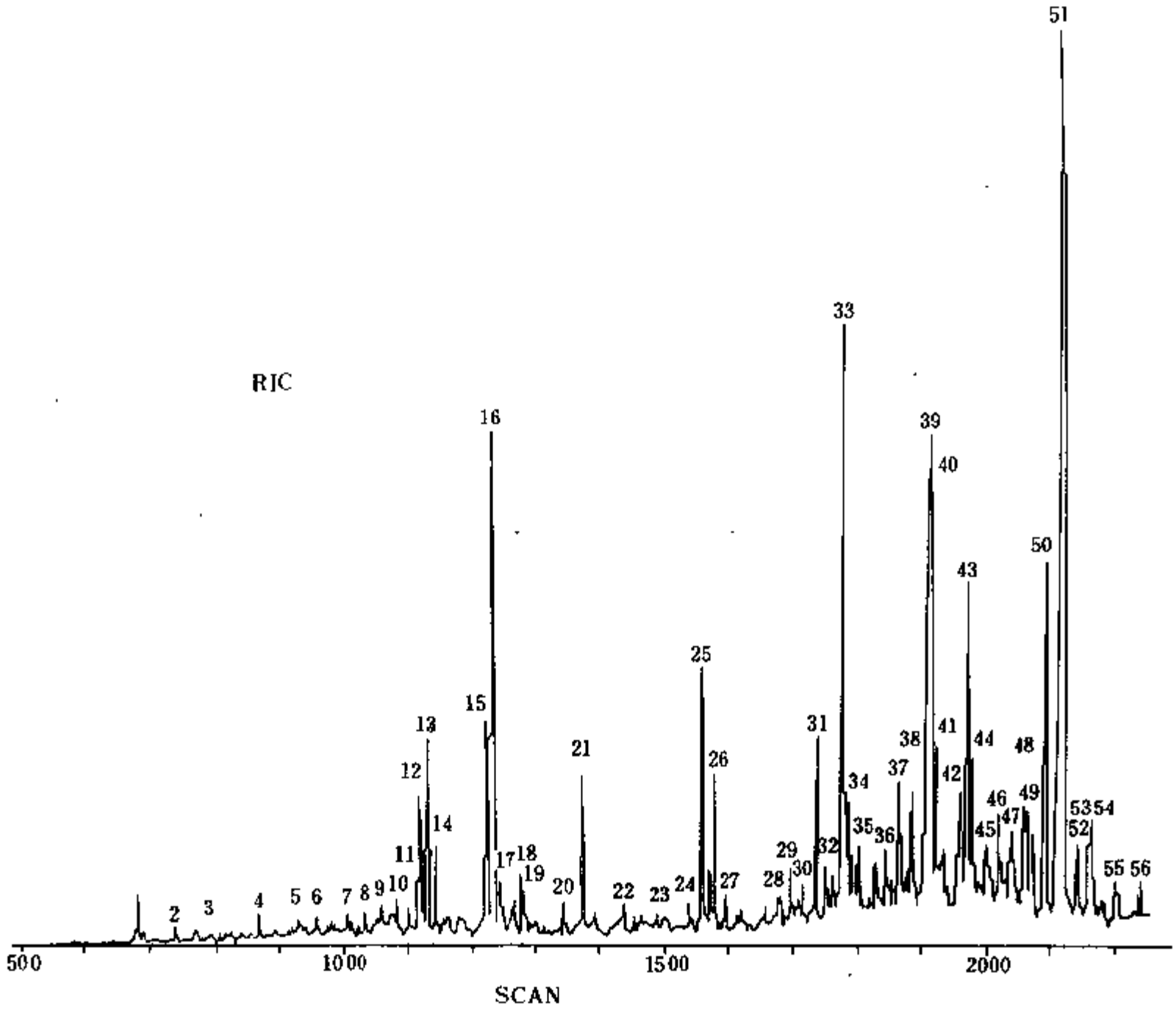


图 1　黄县褐煤抽提物芳烃的 RIC 图

6 号峰出现在双芳馏分中，其质谱图见图 3，分子量 240，具有 7 个氢亏损指数，检索 NBS 谱库表明与其最近似的化合物是烷基二甲基萘，均以 M/Z 169 为基峰，这是芳核上的侧碳链易产生 β 断裂所致。Alexander 等（1988）报道了矿物燃料饱和烃馏分中的双环萜烷，笔者参考了他们的研究成果，推测 6 号峰是具有类似半日花烷结构的全芳双环萜（图 2），它与半日花烷有相近的生源母质，并在成岩早期的芳构化过程中，脱去 C-5 和 C-10 各一个甲基而形成。

4 号峰质谱特征与图 4 相似，仅基峰和分子量均相应差 M/Z 14，分别为 M/Z 155 和 M/Z 266，推测其骨架与 6 号峰类似，脱 2-或 5-甲基所致。

（二）芳构化三环萜类

检出的单芳三环萜烷基峰分别为 M/Z 131 和 M/Z 255，其质谱图如图 4 所示，图 4（a）中的 a—g 峰分子量均为 256，其中 b 峰是 A 环-单芳-异海松烷（Li Maowen *et al.*，1990），c 与 b 谱图近似，仅碎片峰的相对强度有区别，推测乃 b 的异构体。a（5 号）、e（8 号）、f 则与 b 峰不同，缺失 M-29 碎片峰，推断其归属为 C_{19}，A 环-单芳-三环萜。图 4（b）中的 b、f、g、i 分别与 c、e、d、h 峰谱图相似，推测互为异构体。

检出的 15、16、17、18 号峰谱图特征相同，据保留指数确定 15 号峰是惹烯，推测在芳香萜类占很大优势的 16、17、18 号峰系 A，B，C 环-三芳-三环萜烷。其生物先质可能与三环萜烷相同，或来自二萜类，如具异海松烷、松香烷骨架的先质在早期成岩芳构化过程中，其 C-4 或 C-13 处烷基取代基发生迁移而形成。

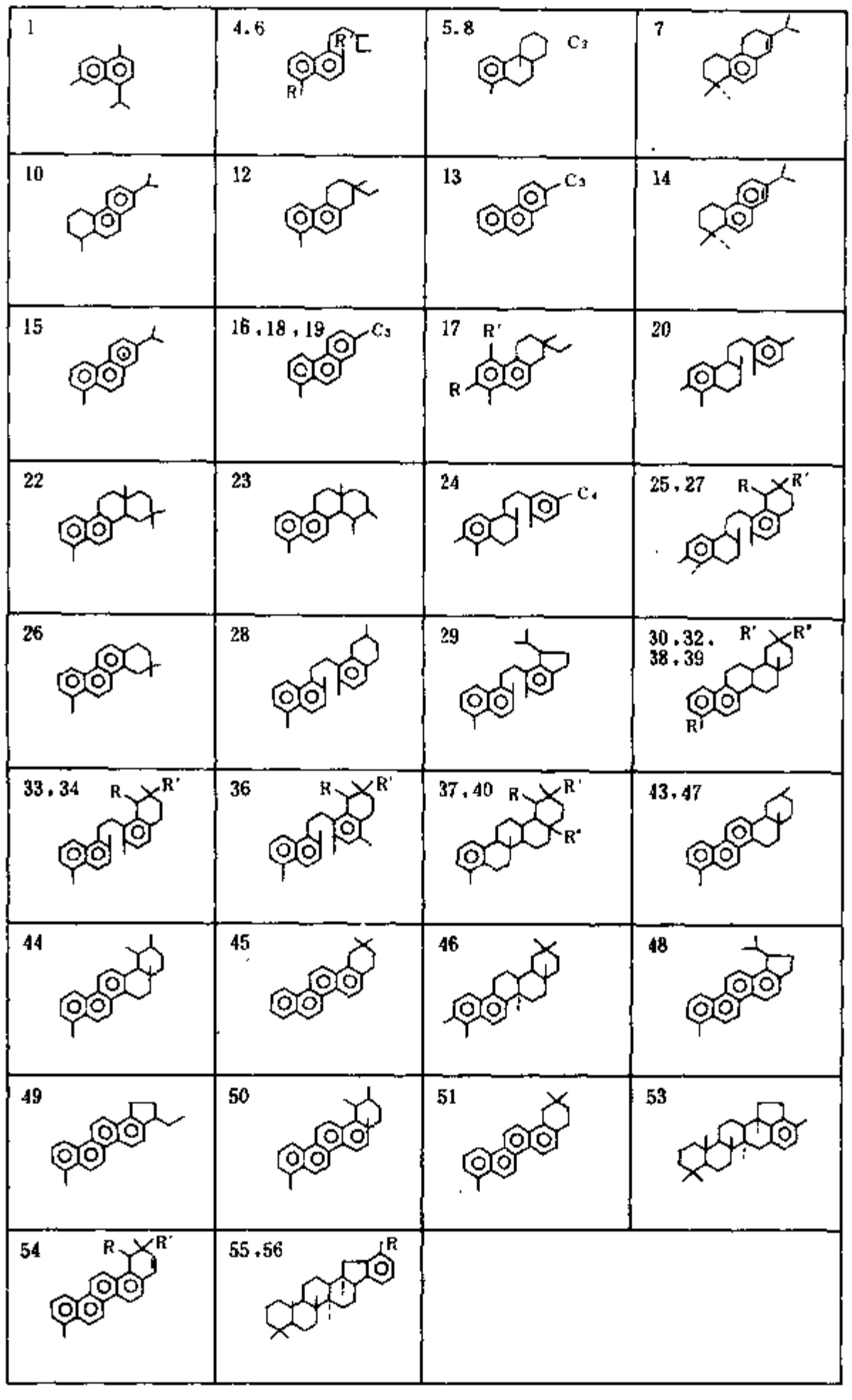


图 2　黄县褐煤抽提物中部分芳烃结构图

4. R=H，R′=CH_3 或 R=CH_3，R′=H；　6. R=CH_3，R′=CH_3；

17. R=H，R′=CH_3 或 R=CH_3，R′=H；　25. R=H，R′=CH_3 或 R=CH_3，R′=H；

27. R=H，R′=CH_3 或 R=CH_3，R′=H；　30. R=H，R′=CH_3，R″=H；

32. R=CH_3，R′=CH_3，R″=H；　33. R=H，R′=CH_3；

34. R=CH_3，R′=H；　36. R=H，R′=CH_3 或 R=CH_3，R′=H；

37. R″=H，R=H，R′=CH_3 或 R=CH_3，R′=H；

38. R=H，R′=H，R″=CH_3；　39. R=CH_3，R′=H，R″=CH_3；

40. R″=CH_3，R=H，R′=CH_3 或 R=CH_3，R′=H；　43. 14β，47. 14α；

54. R=H，R′=CH_3 或 R′=CH_3，R=H；　55. R=H；56. R=CH_3

注：图中数字为峰号

表 1　黄县褐煤抽提物中部分芳烃化合物定性表

峰号	名　　称	基峰/分子量	注	峰号	名　　称	基峰/分子量	注
1	卡达烯	183/198	MI，RT	29	C_{27}，三芳-8，14 断-羽扇烷	169/356	e
2	C_{14}烷基萘	169/184	MI，RT	30	C_{28}，A，B 环-双芳-五环三萜烷	181/346	MI
3	菲	178/178	MI，RT	31	未知	158/344	
4	C_{17}双芳二环萜烷	155/226	MI	32	芘	252/252	MI，RT
5	2-甲基菲	192/192	MI，RT	33	C_{27}，三芳-8，14 断-五环三萜烷	169/356	f，g
	C_{19}，A 环-单芳-三环萜烷	131/256	MI	34	C_{27}，三芳-8，14 断-五环三萜烷	169/356	e
6	C_{18}，双芳二环萜烷	169/240	MI	35	C_{28}，A 环-单芳-五环三萜	145/374	MI
7	C_{19}，B 环-单芳-二萜	239/254	a	36	C_{28}，A 三芳-8，14 断-五环三萜烷	201/370	MI
8	C_{19}，A 环-单芳-三环萜烷	131/256	MI	37	C_{27}，A 环-单芳-降奥利或乌散烷	145/364	MI
9	海松烯（1，7-二甲基菲）	206/206	MI，RT		C_{28}，A 环-单芳-五环三萜	145/376	h
10	降西蒙内莉烯	233/238	b	38	C_{26}，A，B 环-双芳-降奥利烷	181/346	MI
11	未知	197/268		39	C_{27}，A，B 环-双芳-奥利烷	195/360	i
12	A，B 环-双芳-异海松烷	168/238	a	40	C_{28}，A 环-单芳奥利或乌散烷	145-378	j
13	C_{17}，A，B，C 环-三芳-三环萜烷	205/220	MI	41	C_{26}，A，B，C 环-三芳-五环三萜烷	257/342	MI
14	西蒙西莉烯	237/252	b	42	C_{26}，A，B，C 环-三芳-五环三萜烷	257/342	MI
15	惹烯	219/234	b	43	A，B，C 环-三芳奥利烷（18β）	342/342	e
16	C_{18}，A，B，C 环-三芳-三环萜烷	219/234	MI	44	C_{26}，A，B，C 环-三芳乌散烷	257/342	c
17	C_{19}，A，B 环-双芳-二萜烷	182/252	c	45	A，B，C，D 环-四芳-降奥利烷	254/310	f，g
18	C_{18}，A，B，C 环-三芳-三环萜烷	219/234	MI	46	C_{28}，A，B 环-双芳-五环三萜烷	209/374	i
19	C_{18}，A，B，C 环-三芳-三环萜烷	219/234	MI	47	A，B，C 环-三芳奥利烷（18α）	342/342	e
20	C_{23}，双芳-8，14 断-四环萜烷	187/306	MI	48	A，B，C，D 环-四芳-羽扇烷	281/324	e
21	C_{18}，烷基蒎蒽或芘	230/230	MI，RT	49	A，B，C，D 环-四芳-降藿烷	281/310	f，g
22	C_{22}，双芳-脱 A-五环三萜烷	207/292	MI	50	A，B，C，D 环-四芳-乌散烷	309/324	e
23	C_{22}，双芳-脱 A-五环三萜烷	277/292	MI	51	A，B，C，D 环-四芳-奥利烷	268/324	e
24	C_{26}，双芳-8，14 断-四环萜烷	187/348	MI	52	未知	320/320	
25	C_{28}，双芳-8，14 断-五环三萜烷	187/374	MI	53	C_{31}，苯并藿烷	197/418	MI
26	C_{21}，三芳-脱 A-五环三萜烷	218/274	d	54	A，B，C，D 环-四芳-五环三萜	322/322	f，g
27	C_{28}，双芳-8，14 断-五环三萜烷	187/374	MI	55	C_{32}，苯并藿烷	191/432	k
28	C_{26}，三芳-8，14 断-五环三萜烷	169/342	e	56	C_{33}，苯并藿烷	191/446	k

注：MI．质谱解释；RT．保留时间，据王培荣等，“有机地球化学测试新方法”，1987。

a．据 Maowen（1990）；b．据 Simoneit（1977）；c．据 Wakeham（1980）；

d．据 Spyckerelle，Thesis（1975）；e．据 Chaffee（1988）；

f．据 Chaffee（1983）；g．据 Chaffee（1984）；h．据 Hazai（1986）；

i．据 Hueychung（1988）；j．据 Maowen，Thesis（1991）；k．据 Hussler（1984）

（三）芳构化 8，14 断四环萜烷和 8、14 断五环三萜烷

关于芳构化 8，14 断五环三萜烷已有报道（Chaffee *et al.*，1984；Hayatsu，1987），该类化合物的谱图特征是由于 C_{11}—C_{12}键易断裂而形成两个特征碎片峰，分别由 A、B 和 D、E 环组成，其中之一为基峰，两者 M/Z 之和与分子离子峰相等，此外，高质量区碎片峰甚少，据此特征在本样品中发现了众多的 8，14 断萜类化合物，部分尚未见报道。20 号峰的基峰为 M/Z 187，M/Z 119 与 187 之和与分子离子峰 306 相等（见图 3），分属于 C_{11}—C_{12}键断裂后形成的两个碎片峰，M/Z187 为三个甲基取代的四氢化萘，M/Z 119 则是三基甲苯，故推断其结构如图 2 所示的 C_{23}，双芳-8，14 断-四环萜烷。同理推测 24 号峰为 C_{26}，双芳-8，14 断-四环萜烷。

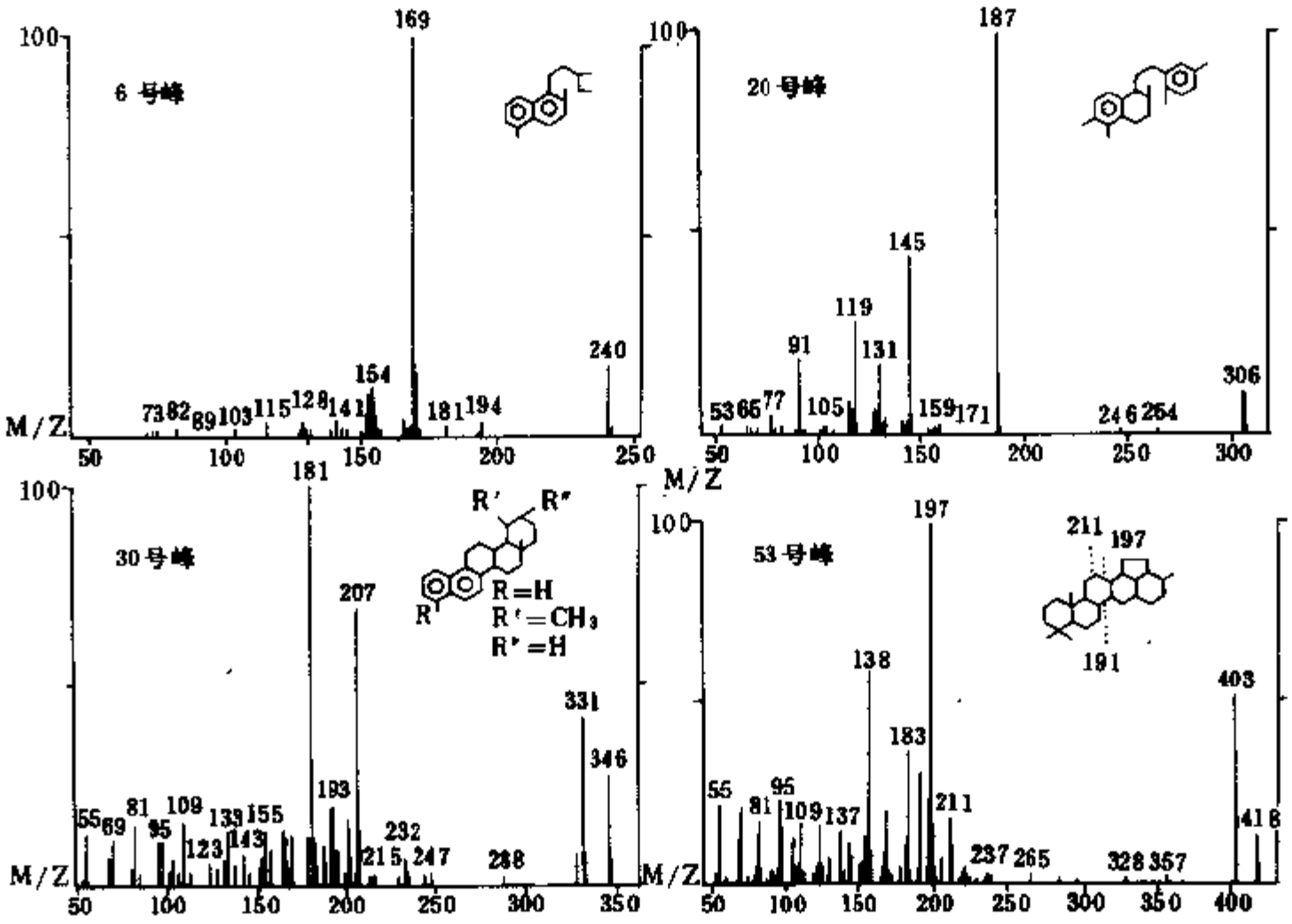


图 3　黄县褐煤部分芳烃化合物质谱图

25、27 号峰基峰和分子量均分别为 M/Z 187 和 374，两者相差一倍，即 C_{11}—C_{12}断裂后形成两个 M/Z 相等的碎片，因本样品中检测到极丰富的芳构化奥利烷和乌散烷骨架化合物。25 号峰有 M-15 碎片，故推测它为 A，D 环-双芳-8，14-乌散烷，27 号峰无 M-15 碎片，可能是 A，D 环-双芳-8，14 断奥利烷。

36 号峰的质谱图有两个特征碎片，分别为 M/Z 169 和 M/Z 201，推断其为 A，B，D 环三芳-8、14 断-五环三萜，如图 2 所示。以上仅是本样品芳烃馏分 RIC 图中一部分 8，14 断化合物，此外尚有基峰为 M/Z 169 的 28、29、33、34 号峰分别与 Chaffee (1984) 报道的 B、C、D、E 峰相对应。若用 M/Z 169、187、201 等质量色谱图还可见到其他丰度较低的芳构化奥利烷，乌散烷和羽扇烷等骨架的 8，14 断化合物，共计占 RIC 总峰面积的 13.14%，它们可能由天然三萜化合物经光化学诱导或酸催化过程促使 C 环开裂而形成 (Chaffee *et al.*，1984)。从本样品中存在着丰富的芳构化藿烷和苯并藿烷（占 RIC 总峰面积 5.6%）不难看出，黄县褐煤的早期成岩过程中曾有大量的细菌繁殖，故成烃过程中的微生物作用也值得注意。

（四）芳构化五环三萜类

样品中检测出芳构化程度各异的四类五环三萜，分述如下：

1. A 环-单芳五环三萜

35、37a、37b、40 号峰的基峰均为 M/Z145，此类化合物出现在单芳馏分。其中 40 号峰与 Li Maowen (1990) 报道的 C_{28}，A 环-单芳奥利烷或乌散烷的保留位置和质谱图相吻合，37b 峰质谱图与 Hazai 等 (1986) 报道的 A 环-单芳-五环三萜相似。推测谱图特征相似的 35、37a 亦属 A-环-单芳奥利烷、乌散烷或羽扇烷等骨架的五环三萜化合物。其中 35 号峰除一个芳环外尚具二个烯键，37b 峰含一个烯键，烯键位置尚待确定。

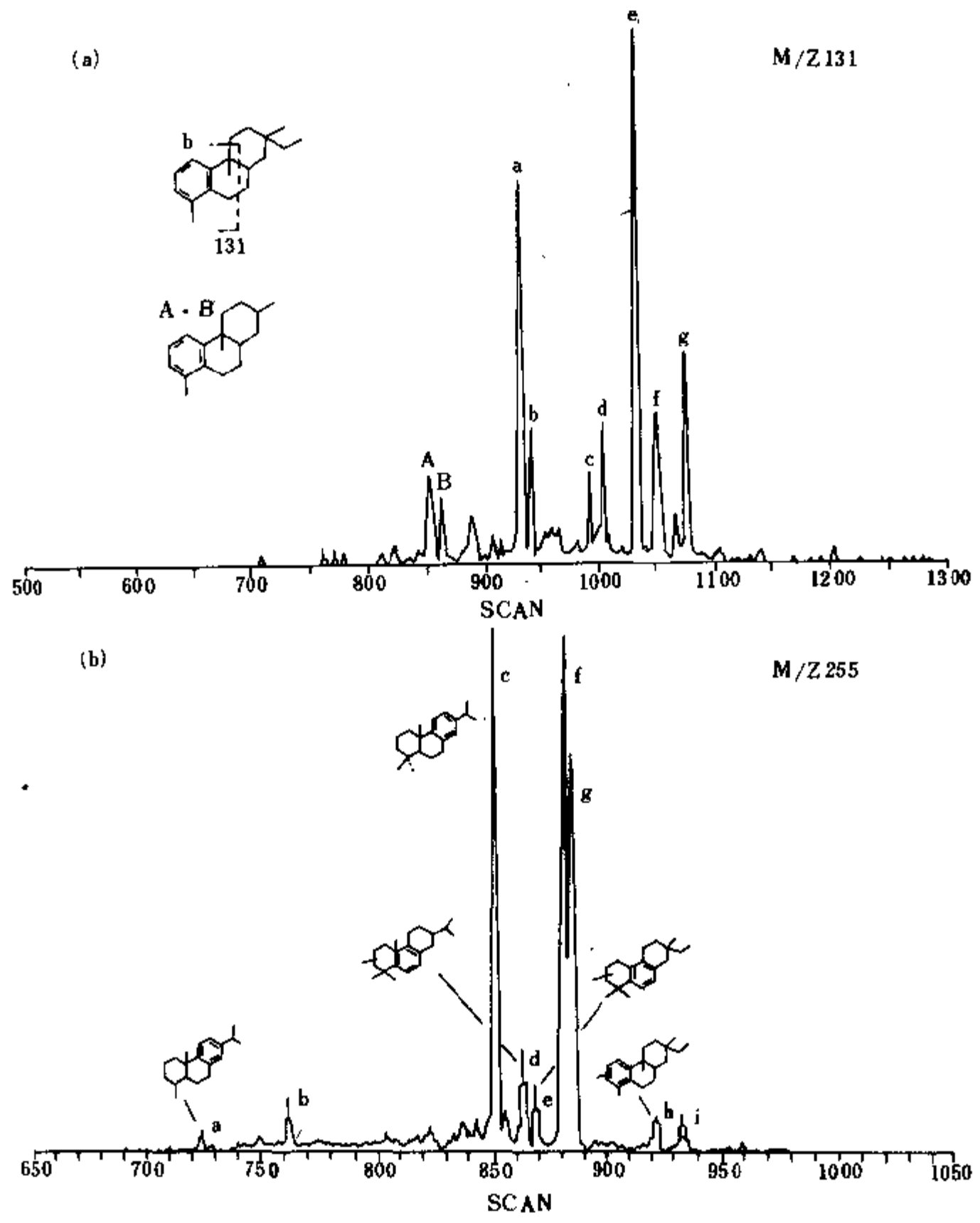


图 4　部分单芳三环萜烷的质量色谱图

2. A，B 环-双芳五环三萜类

30、38 和 39 号峰谱图特征相似，仅分子量和基峰相应差 14 个质量单位，分别为 M/Z 346、181 和 M/Z 360、195。此类化合物出现双芳馏分，其中 39 号峰系 C_{27}，A，B 环-双芳奥利烷（Huly-ching *et al.*，1988；Li Maowen，1990），所以推测 30 号峰（图 3）和 38 号峰分别是 A，B 环-双芳-降奥利烷或降乌散烷，如图 2 所示，芳烃化合物名称见表 2。

3. 三芳以上五环三萜类

41～51 号峰均属 A，B，C 环-三芳或 A，B，C，D 环-四芳五环三萜，这类化合物早已在文献中报道（Spyckerelle，1975；Laflamme *et al.*，1979；Wakeham *et al.*，1980；Chaffee *et al.*，1983，1984），但多数化合物结构是推测的。Chaffee（1988）用 HPLC 分离和 H-NMR 测定，得到了部分化合物可靠的立体结构数据。图 5 是黄县褐煤抽提物芳烃馏分部分三芳以

上五环三萜的质量色谱图，那些相对强度较低、在RIC图中并不明显的化合物在图5中清晰可见，其定性如表2所示。

其中，1(41)、4(42)和6(44)号峰谱图特征近似，基峰、分子量均为M/Z 257、342，但1(41)和4(42)峰有M-43碎片，1(41)和4(42)、6(44)峰缺此碎片，为A,B,C环-三芳-乌散烷(Wakeham,1980)。似应与具异丙基取代的羽扇烷类等化合物有关，暂定为C_{26},A,B,C环-三芳-五环三萜烷。

4. 苯并藿烷

对照Hussler等(1984)报道的图谱，55、56号峰分别为C_{32}和C_{33}苯并藿烷，53号峰则不同(见图3)，该化合物出现在单芳馏分，将其质谱特征与C_{32}苯并藿烷对比，C环断裂后，左边A/B环部分特征峰M/Z 191依然存在，彼此相似，右半部分特征峰和分子离子峰则对应差14个质量单位，分别由M/Z 226,M/Z 211和M/Z 432减为M/Z 211、M/Z 197和M/Z 418，此外基峰从M/Z 191变为M/Z 197，M-15和M/Z 158碎片相对强度显著增加。由于苯并藿烷可能来自C_{35}细菌藿烷先质的侧链环化，其可能的结构因苯环位置不同有两种，经NMR和X光衍射分析证实C_{32}～C_{35}苯藿烷结构属1型(Hussler等，1984)。53号峰是C_{31}，若为构型1则显然与其质谱特征相悖，若为构型2，则由于C_{16}—C_{17}处存在烯键，使得C位的甲基容易脱落而导致M-15峰相对强度显著增加(见图3中53号峰质谱图所附结构图)，同理，C_{13}～C_{18}的C—C键易开裂而产生强的M/Z 158碎片峰，且影响C_{12}—C_{13}的C—C键断裂几率增加，导致M/Z 197成为基峰。诚然，以上推测尚待进一步研究证实。

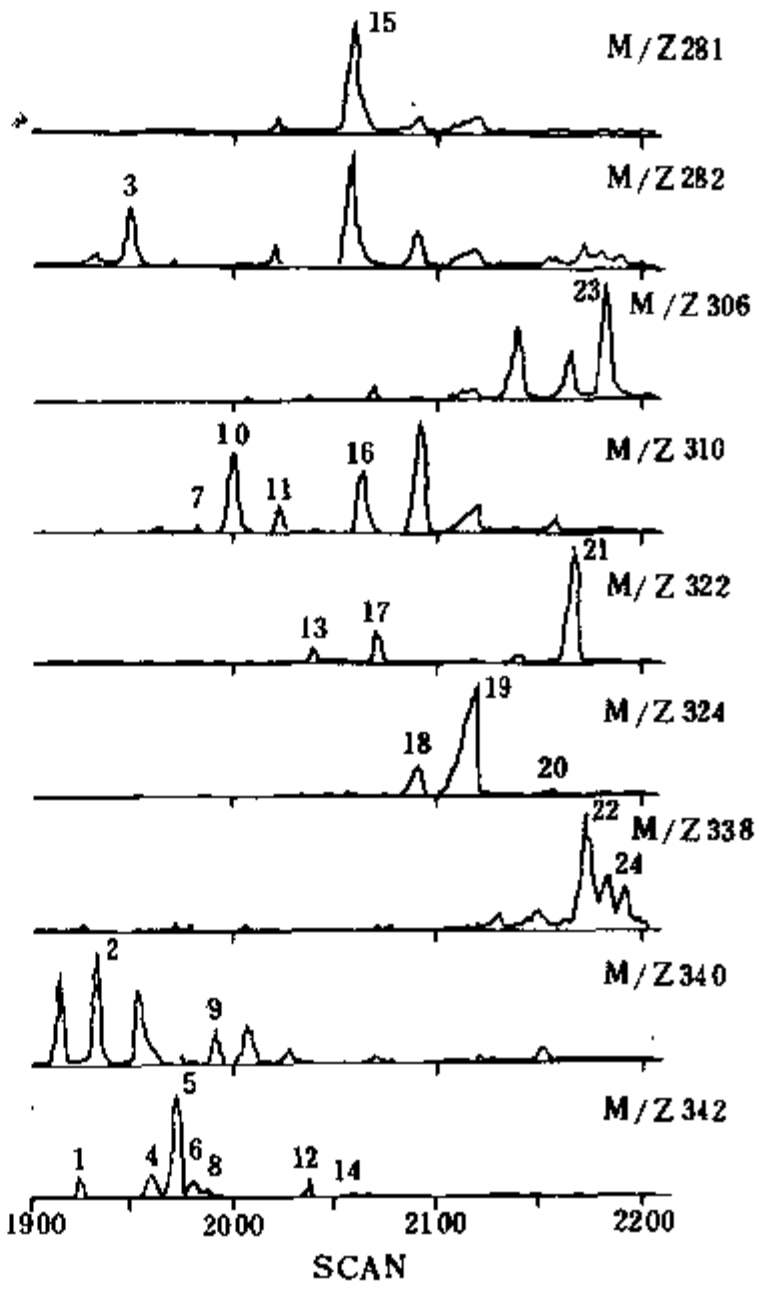


图5 部分三芳以上五环三萜质量色谱图

表2 芳烃化合物定性表

峰号	化合物名称	分子式	备注
1	C_{26},A,B,C环-三芳-五环三萜烷	$C_{26}H_{30}$	41;MI
2	C_{26},A,B,C环-三芳-五环三萜	$C_{26}H_{28}$	f,g
3	7-甲基-1,2-环戊烷并菲	$C_{22}H_{18}$	f,g
4	C_{26},A,B,C环-三芳-五环三萜烷	$C_{26}H_{30}$	42;MI
5	C_{26},A,B,C环-三芳奥利烷,18β(H)	$C_{26}H_{30}$	43;e
6	C_{26},A,B,C环-三芳乌散烷	$C_{26}H_{30}$	44;e
7	C_{24},A,B,C,D环-四芳降乌散烷	$C_{24}H_{22}$	f,g
8	C_{26},A,B,C环-三芳羽扇烷	$C_{26}H_{30}$	e

续表 2

峰号	化 合 物 名 称	分子式	备注
9	C_{25},B,C,D 环 三芳降藿烷	$C_{25}H_{28}$	l
10	C_{24},A,B,C,D 环-四芳降奥利烷	$C_{24}H_{22}$	15;f,g
11	C_{24},A,B,C,D 环-四芳降羽扇烷	$C_{24}H_{22}$	f,g
12	C_{26},A,B,C 环-三芳奥利烷,18α(H)	$C_{26}H_{30}$	17;e
13	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-五环三萜	$C_{25}H_{22}$	f,g
14	C_{26},A,B,C 环-三芳-五环三萜	$C_{26}H_{30}$	MI
15	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-羽扇烷	$C_{25}H_{24}$	48;e
16	C_{24},A,B,C,D 环-四芳-降藿烷	$C_{24}H_{22}$	49;f,g
17	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-五环三萜	$C_{25}H_{22}$	f,g
18	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-乌散烷	$C_{25}H_{24}$	50;e
19	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-奥利烷	$C_{25}H_{24}$	51;e
20	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-五环三萜烷	$C_{25}H_{24}$	MI
21	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-五环三萜	$C_{25}H_{22}$	54;f,g
22	C_{25},A,B,C,D 环-四芳-五环三萜烷	$C_{26}H_{26}$	f,g
23	2,9-二甲基芘	$C_{24}H_{13}$	e
24	C_{26},A,B,C,D 环-四芳-五环三萜烷	$C_{26}H_{26}$	MI

注:备注中 41～54 等数字与图 1,2 中峰号相对应;f,g,e,c,MI 参见表 1 注示;1. 据菲尔普(1987)

三、芳烃化合物的热演化特征

黄县褐煤在热模拟装置中分别加热 200℃、300℃、350℃,装置和加热程序详见李生杰(1988)的报道。图 6 是样品加热至 200℃、300℃后抽提物中芳烃馏分的 RIC 图。与原始样品对比,加热至 200℃(R_o=0.57%),仅见抽提物中芳烃组成的相对强度发生一些变化,但在加热至 300℃(R_o=0.76%)时,芳烃组成却发生急剧的变化,对照图 1 和图 6 可知,最强峰已由 A,B,C,D 环-四芳-奥利烷转变为海松烯,两者变化极大。

进行地球化学研究时,芳烃化合物如何合理分类,是一个值得研究的问题。笔者将黄县褐煤抽提物的芳烃分为两大类:Ⅰ类,生物标志意义比较清楚,如芳构化奥利烷和芳构化二萜类等;Ⅱ类,其生物先质尚不甚清楚或可能来自多种途径,如烷基萘、菲等。进一步再按芳环数细分,其中如惹烯归于芳构化三环萜烷的三芳类,卡达烯归于芳构化倍半萜烷的双芳类。这种分类较有利于热演化规律的研究,且便于探讨生源和对比。化合物的百分含量均按其峰面积占 RIC 图上总峰面积的百分数计算。

表 3 是黄县褐煤各温阶芳烃化合物组成的分类计算结果。

据此,可得出三点初步认识:

(1) Ⅰ类芳烃化合物的相对含量随热演化程度升高而下降,Ⅱ类则反之,约在 R_o=0.57%—0.76%之间发生剧变,各温阶Ⅰ、Ⅱ类化合物比值分别是:原始煤样(R_o=0.46%)16.1∶1,200℃温阶(R_o=0.57%)7.4∶1,300℃温阶(R_o=0.76%)为 1∶2.5。其原因是多方面的,首先黄县褐煤芳构化二萜和芳构化五环三萜类绝大部分处于游离状态而只存在于有机溶剂抽提物中,随热演化程度升高,例如部分芳构化 8,14-断五环三萜烷将因 C_{11}—C_{12}键断裂而解体,导致含量下降。另一方面干酪根随演化加深因热裂解而产生大量的Ⅱ类化合物,至加热温阶 300℃时达 7.03μg/mg,占原始煤样干酪根芳烃产率的 61%,这对芳烃组成起显著的稀释作用。因此在 R_o=0.57%～0.76%范围内,Ⅰ、Ⅱ类化合物的相对含量发生剧变(注:模拟实验样品测得的 R_o 值一般比相同成熟度自然演化剖面样品测定值稍高,这是由于模拟过程中的短时高温所

表 3　黄县褐煤各温阶提抽物芳烃组成

加热温度	相对丰度 / 类型 / 芳核数	芳构化倍半萜烷类	芳构化三环萜烷类			芳构化脱A环五环三萜烷类		芳构化8,14断奥利烷、乌散烷、羽扇烷类				芳构化奥利烷、乌散烷、羽扇烷类				
		双	单	双	叁	双	叁	单	双	叁	肆	单	双	叁	肆	伍
原始煤样	(%)	0.33	1.62	3.36	7.19	0.38	1.68	0.28	3.33	9.53	/	7.36	6.51	9.09	27.41	/
	合计(%)	0.33	12.17			2.06		13.14				50.40				
200℃	(%)	0.74	3.01	4.90	8.37	0.18	2.49	0.11	0.68	6.62	/	5.05	8.41	10.12	23.60	/
	合计(%)	0.74	16.28			2.67		7.41				47.18				
300℃	(%)	0.20	/	0.10	8.80	/	0.44	/	/	1.78	2.08	/	1.27	1.45	2.78	6.42
	合计(%)	0.20	8.90			0.44		3.86				11.92				

加热温度	相对丰度 / 类型 / 芳核数	芳构化藿烷类			烷基取代的												未知物	混杂峰
		叁	肆	苯并	单	双	叁	叁	叁	叁	肆	肆	肆	伍	伍			
原始煤样	(%)	/	1.80	3.79	0.06	1.21	/	2.57	/	/	1.20	/	0.05	/	0.10	/		
	合计	5.59			5.19												11.14	
200℃	(%)	0.06	0.52	3.25	1.37	1.80	/	4.82	0.02	/	1.97	/	/	/	0.34	0.14	6.59	4.80
	合计	3.83			10.46												11.39	
300℃	(%)	/	/	0.43	14.77	3.41	0.21	23.84	0.02	3.04	6.04	0.51	9.17	0.27	0.64	2.49	3.47	6.13
	合计	0.43			64.52												9.60	

注：/表示该化合物在RIC图上未检测到，但在质量色谱图上不一定无显示；
* 为苯并荧蒽、苯并芘

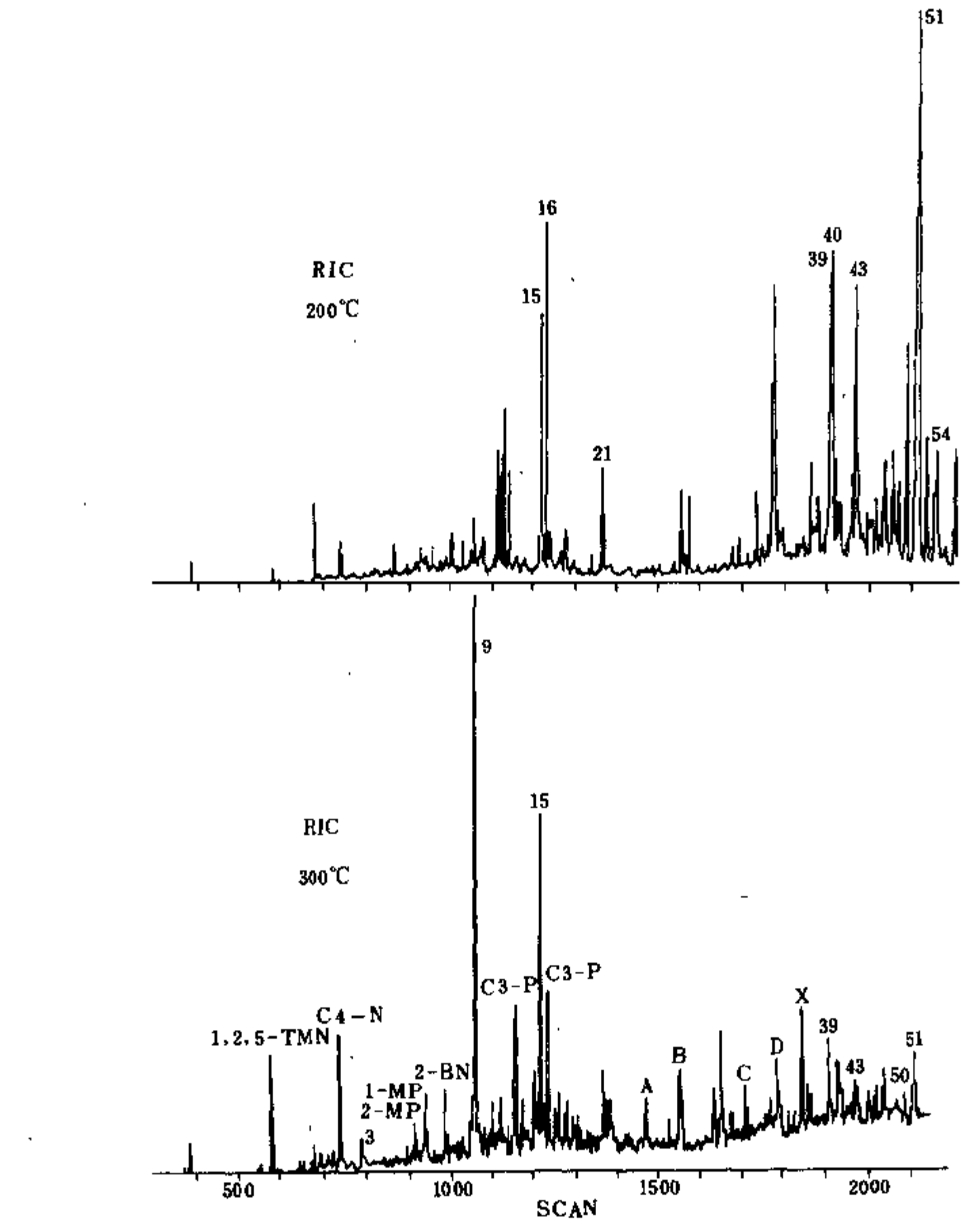


图 6　黄县褐煤加热 200℃、300℃后抽提物中芳烃馏分 RIC 图

N. 萘；TMN. 三甲基萘；BN. 苯基萘；MP. 甲基菲；A～D. 十九烷基苯～二十二烷基苯；X. A,B.D,E 环-四芳-8,14 断奥利烷；3.9,15. 图 1 和表 1 中峰的编号；在重复分析延长恒温时间时尚检出 2,9-二甲蒽及其异构体

致)。

(2)随热演化程度升高，芳构化程度高的Ⅰ类化合物比例增加，即向芳香度高、热稳定性强的方向演化。由表 3 可见，原煤样中约占 9%的各种单芳标志物(Ⅰ类)在 300℃温阶时均已消失，而相应的各种全芳化合物所占比重随成熟度增加分别由 0～59%增至 54%～99%。

(3)随热演化程度升高发现一批相对含量显著增加甚至在原煤样抽提物中未检测到的化合物，它们是研究成熟度时应注意的对象。

在 300℃温阶抽提物中属Ⅰ类芳烃有 A,B,D,E 环-8,14 断-四芳奥利烷和 A,B,C,D,E 环-五芳-奥利烷。各类化合物内组成及相对含量的变化证实其从单芳向全芳逐步演化的规律

与 Chaffee 等(1983,1984),Hayatsu 等(1987)所报道的一致。

在Ⅱ类芳烃中则有蒽、2-苯基萘、苯并[α]蒽、苯并荧蒽、苯并芘和菲、蒈系列等。

菲系列在 R_o=0.76%时,相对含量剧增至 23.84%(不包括惹烯等),其中菲占 0.46%,甲基菲 2.31%,C_2-菲 10.66%(包括海松烯 7.76%),C_3-菲 8.03%,C_4-菲 2.38%。由于干酪根热裂解芳烃产物中大于等于三环的比例甚小,黄县褐煤干酪根在 300℃、350℃温阶产物中单环芳烃分别占 78.3%和 90.4%,大于或等于三环的仅占 2.3%和 0.4%,且海松烯在 300℃温阶时急剧增加成为主峰(图 6),笔者推测菲系列剧增的原因是不同芳构化程度二萜类等在热力作用下进一步芳构化而形成了菲的骨架;此外,似也不容忽视饱和烃馏分中丰度极高的二萜类芳构化可能性所产生的影响。在 R_o=0.75%~0.76%范围内尚伴随明显的脱甲基作用,导致 C_2-菲相对含量增加 4 倍。

蒈系列在 R_o=0.76%时,相对含量由原始煤样的 0.05%增至 9.17%,其中 C_2-蒈(5.69%)、C_3-蒈(1.66%)约占蒈系列的 80%,推测此由芳构化脱 A 环-五环三萜类转化而来。

Strachan 等(1988)及 Alexander 等(1988)报道的 1,2,5-三甲基萘和海松烯的演化途径与本实验结果相符。此外尚发现 C_2-蒈中有二个强峰,占 3.98%与 1,2,5-三甲基萘和海松烯有着相似的增长规律,似有与 1,2,5-三甲基萘组合成高等植物来源标志的可能性,其结构待研究确定。

在 R_o=0.76%时,烷基苯相对含量剧增 200 多倍,烷基萘含量也有所增加,结合笔者对煤样的 Py-GC/MS 研究,显见其烷基苯含量剧增与干酪根热裂解产物密切相关,以致难以辨别生物标志物热演化作用的影响。

四、结　论

(1)初步定性的 65 种芳构化藿烷对低成熟度样品芳烃研究具有重要的参考价值。

(2)根据芳烃碳骨架类别及其芳环数进行分类对比,并结合各温阶 600℃热裂解的芳烃产物和产率进行研究是探索其热演化规律的有效途径。

(3)所取得的有关芳烃热演化的三点初步认识对芳烃地球化学研究具有一定的参考价值。

笔者业已注意到物源、沉积环境等因素对煤抽提物中芳烃组成的变化影响极大,导致各类煤岩中芳烃的组成格局复杂多变,本文旨在较为全面的定性基础上,结合干酪根热解资料,窥其热演化规律之一斑。

主要参考文献

菲尔谱,1987,化石燃料生物标志物,北京:科学出版社。

李生杰,1988,褐煤煤化作用加压模拟实验及其意义,石油实验地质,10(1), 72~78。

Alexander, R. *et al.*, 1988. The use of plant biomarkers for correlation of oils with source rocks in the Cooper/Eromanga Basin system. Australia APEA, 310~324.

Chaffee, A. L. *et al.*, 1983, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals—I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal, Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 2 141~2 155.

Chaffee, A. L. *et al.*, 1984. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals Ⅱ. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal, Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 2 037~2 043.

Chaffee, A. L. *et al.*, 1988, Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals III. Structual elucidation by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, Org. Geochem., 12, 261~271.

Hayatsu, R. *at al.*, 1987. Thermal catalytic transformation of pentacyclic triterpenoids; Alteration of geochemical fossils during coalification, Org. Geochem., 11(4), 245~250.

Hazai, I. *et al.*, 1986. Investigation of hydrocarbon constituents of a young sub-bituminous coal by gas chromatography-mass spectrometry, Journal of Chromatography, 367, 117～133.

Huey -ching, K. *et al.*, 1988, Identification and comparison of low-molecular-weight netural constituents in two different coal extracts, Fuel, 67, 45～47.

Hussler, G. *et al.*, 1984, Novel families of tetra-and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils, Org. Geochem. 6, 39～49.

Laflamme, R. E. *et al.*, 1979, Tetra-and pentacyclic naturally-occurring, aromatic hydrocarbons in recent sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1 687～1 691.

Li Maowen, 1990, Kerogen extract interrelationship of terpenoid biomarkers from a Jilin brown coal. Org. Geochem., 15, 109～121.

Radke, M. *et al.*, 1982, Aromatic compounds of coal: relation of distribution pattern to rank, Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1 831～1 848.

Simoneit, R. B. T. *et al.*, 1977, Diterpenoid compounds and other Lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance, Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 463～476.

Strachan, M. G. *et al.*, 1988, Trimethylnaphthalenes in oil and sediments: Efects of source and maturity, Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1 255～1 264.

Wakeham, S. *et al.*, 1980, Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments— I. Compounds having anthropogenic origins. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 415～429.

矿物燃料和沉积物中联苯、氧芴、1，2-二氢化苊系列化合物的初步定性

侯读杰

在各类矿物燃料和沉积物中常可检测到一系列分子量为 M/Z 154+14n（n=0～5）的化合物。这些化合物包括联苯、氧芴，1，2-二氢化苊等骨架类型的系列化合物。本文主要依据这些系列化合物的质谱特征、保留时间以及它们在地质样品中的分布特征对其化合物结构进行初步的鉴定。

多环芳烃是广泛的分布于煤、原油和沉积岩石可溶组分中的一类化合物（傅家谟等，1987；王培荣等，1992）。而在这些地质样品中常存在一系列分子量为 M/Z 154+14n（n=0～5）的系列化合物，它们主要为联苯、氧芴、1，2-二氢化苊三个系列化合物，它们的丰度与有机质的生源输入、沉积-成岩环境、成熟度等因素密切相关。在大多数情况下，常存在上述两种或三种骨架的芳烃系列化合物。这些芳烃系列化合物质谱图差异较小，且出峰位置相近，常常共溢出，造成了定性上的困难，影响到对其芳烃中化合物组合的确定。鉴于此类原因，笔者在近些年来对芳烃的研究中，尝试着依据它们的质谱特征和分布特征，对这些化合物进行初步的定性。

一、实验条件

岩样均取自井下岩芯样品，粉碎至100目，然后用三氯甲烷搅拌抽提8h，经过滤去除杂质并蒸去溶剂得到氯仿沥青 A。原油和岩样的氯仿沥青 A 先用石油醚沉淀出沥青质，然后再用常规的硅胶/氧化铝分离出饱和烃（石油醚或正己烷作冲洗剂）、芳烃（二氯甲烷作为冲洗剂）和非烃（1:1氯仿＋乙醇作为冲洗剂）。分离出的芳烃馏分在 Finnigan MAT TSQ-45型 GC/MS/MS/DS 系统上进行色质分析。色谱柱为 SE-54弹性石英毛细管柱，柱长30m，内径0.25mm。升温程序：100℃恒温1min，后以3℃/min 升至300℃，300℃时恒温20min，载气为 He。质谱条件：电子轰击源，电子能量70eV。

二、化合物初步定性

在本研究中，分别选取了3个典型样品对联苯系列（BI）、氧芴系列（OF）、1，2-二氢化苊（DAN）系列进行研究，这3个样品的 M/Z 154—M/Z 224的质量色谱图如图1～图3所示。这3个样品在化合物分布上各具特色，有一个样品仅检测到联苯系列；另外两个样品虽存在三个系列的化合物，但分别以氧芴、1，2-二氢化苊系列化合物为主。

在 M/Z 154和 M/Z 168质量色谱图中，联苯、氧芴、1，2-二氢化苊系列由于保留位置相差较大，较易区别和鉴定（图1～图3）。质谱图也相差较大，如氧芴以 M/Z 168为基峰，有较

图1　原油样品中联苯系列化合物 M/Z 154～M/Z 224质量色谱图

图2　烃源岩中以氧芴系列为主的 M/Z 154～M/Z 224质量色谱图

强的 M/Z 139碎片离子。甲基联苯虽同样以 M/Z 168为基峰，但 M/Z 167和 M/Z 152碎片离子较强。甲基1，2-二氢化苊质谱基峰为 M/Z 168，同时具有较强的 M/Z 153碎片离子。

在 M/Z 182质量色谱图中，甲基氧芴与 C_2-联苯化合物共溢出，但可以根据它们的质谱图和分布型式来区别它们（图2）。甲基氧芴基峰为 M/Z 182，并存在 M/Z 152，M/Z 91，M/Z

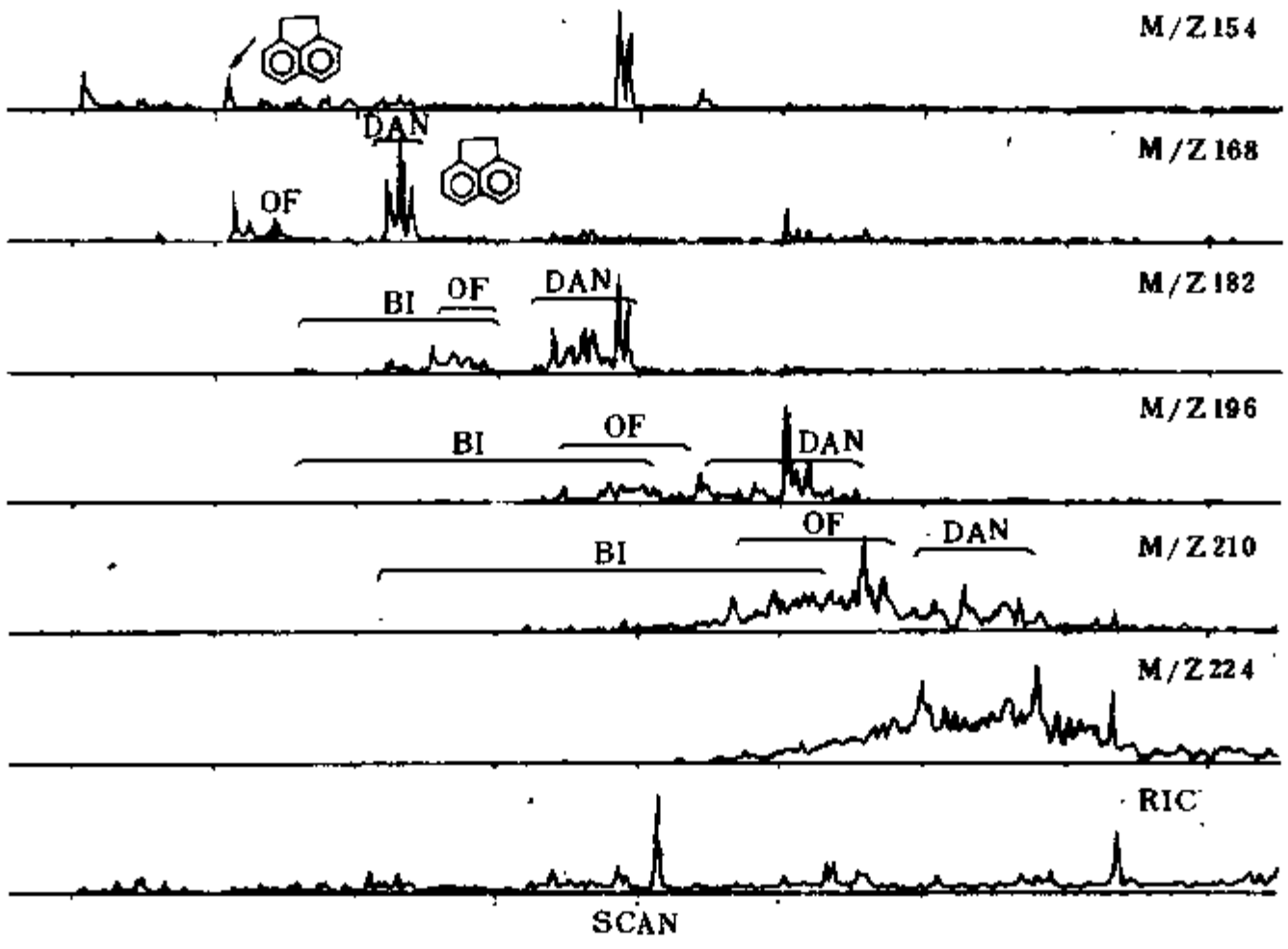


图3　烃源岩中以1，2-二氢化蒽系列为主 M/Z 154—M/Z 224质量色谱图

76碎片离子，而且在分布上常为三个强峰；C_2-联苯也为 M/Z 182基峰，但有较强 M/Z 167，M/Z 152，M/Z 89特征碎片离子，且因为存在较多的异构体，在分布上为一不规则状的宽带分布。C_2-1，2-二氢化蒽系列质谱图与C_2-联苯相似，但从保留时间上和分布型式方面也可以区分它们。

在 M/Z 196，M/Z 210，M/Z224质量色谱图中，氧芴、联苯、1，2-二氢化蒽系列化合物共溢出现象十分普遍和常见，由于缺少标样和文献资料，其化合物定性仅仅是初步。在样品中，笔者选择几个纯度较高的氧芴和联苯系列化合物的质谱图如图4所示。一般来说，氧芴系列化合物的 M/Z 165碎片离子较弱，常存在相对较强的 M/Z 97碎片离子，面联苯系列化合物的质谱图具有相对较高 M/Z 165碎片离子。图2—图3中 C_4-联苯、C_3-氧芴、C_4-1，2-二氢化蒽系列化合物的定性主要参考它们系列化合物的丰度、质谱图及在其他样品中仅存在氧芴系列化合物时氧芴系列化合物的分布范围等。

三、化合物分布的地质意义

与其他化合物一样，联苯、氧芴、1，2-二氢化蒽系列化合物同样受有机质的生源输入，成熟度、沉积-成岩环境等因素的影响，在地质样品中，可以存在某一种、二种或三种化合物。总体上来说，对这三类化合物的研究程度较低，因此，有关它们的生源、演化及形成过程等方面尚待人们今后探索。本文结合文献资料，对它们的地质意义进行初步的分析。

联苯系列化合物是这三类化合物中研究程度相对较高的一类化合物。通过对我国东部地区低熟源岩和原油中多环芳烃的分析得知，联苯系列化合物的含量普遍较低，随着成熟度的增加，该类化合物含量随之增高，特别是在成熟度很高原油和源岩样品中丰度较高。如南海琼东南盆地的原油样品，联苯系列异常发育。因此联苯系列化合物可能系由其他物质（可溶有机质、干酪根）在成熟度较高条件下热降解或发生环化而形成。同时，联苯系列化合物可能还与

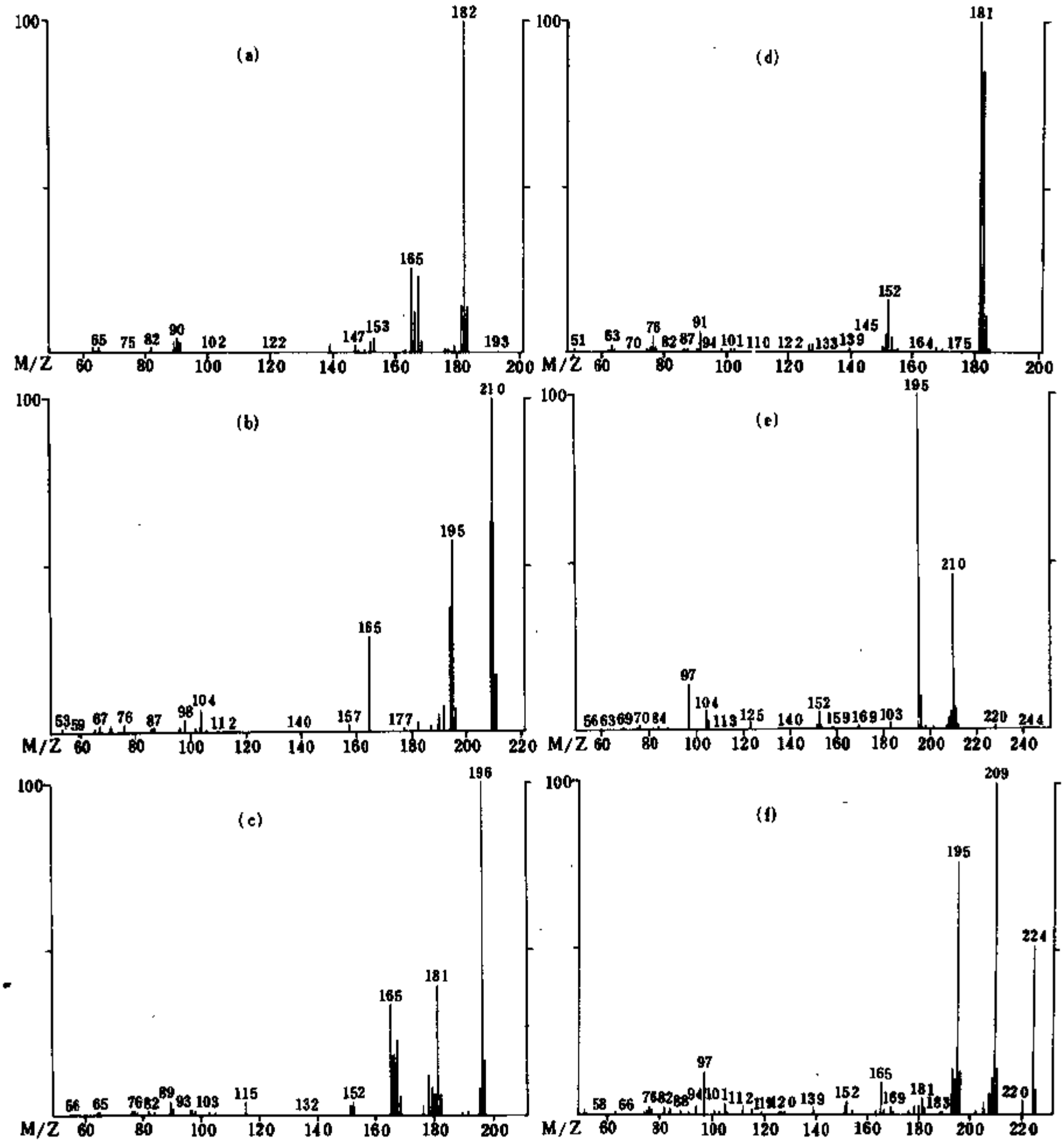


图4　部分联苯和氧芴系列化合物的质谱图

a、b、c. 联苯系列；d、e、f. 氧芴系列

矿物介质、沉积-成岩环境有关。以塔里木盆地为例，联苯/菲在成熟度较低的陆相地层中比值较高，而在成熟度较高的含煤地层中比值中等，碳酸盐岩地层中比值较低（黄第潘等①，1990）。联苯系列化合物的生源尚不完全清楚，它可能来自菌藻微生物或高等植物生源，如在

① 黄第潘、张大江、王会祥等，塔里木盆地东部烃源岩的地球化学特征和油源对比，1990，“七五”国家科技攻关报告

寒武系—第三系中均有报道。但一般来说，陆源输入较高的地层常具有相对较高丰度的联苯系列化合物。

联苯系列化合物的异构体分布还可用于成熟度的预测和评价。Alexander 等（1986）研究发现，2-甲基联苯为邻位取代，较之于3-甲基联苯（间位取代）的热稳定性低，因而3-甲基联苯/2-甲基联苯可用作成熟度参数，作为成熟度参数与镜质体反射率有着良好的对应关系。同理，C_2-联苯，如3，5/2，4、3，3′/2，2′的比值同样可以反映源岩和原油的成熟度。

氧芴系列化合物含量一般较低，在煤系地层样品中含量相对较高。据研究，三芴系列（氧芴、芴、硫芴）化合物的相对百分比可用作良好环境地球化学指标（黄光辉，1987）。由于成煤沼泽环境相对充氧程度较高，芴中9碳位较活跃，易受氧原子进攻，形成氧芴（林壬子等，1988）。众多的地球化学分析表明，应用三芴系列化合物判断沉积-成岩环境有一定的意义，但要准确确定源岩的沉积-成岩环境尚需结合其他地球化学参数。氧芴的形成机理可能还比较复杂。

氧芴系列化合物的丰度与分布同样受成熟度的控制，黄第藩等（1988）在对周口盆地源岩中芳烃研究时发现，氧芴系列化合物随成熟度的升高表现出下降的趋势，即在 C_{29}留烷20S/(20S+20R) 为0.13时，迅速下降，这可能表明氧芴主要形成于成岩作用早期，为一成岩作用标志物。同时，氧芴系列化合物的异构体同样随成熟度升高而呈规律性变化，如二甲基取代物相对减少，不带烷基侧链的化合物相对增加（黄光辉，1987）。

目前，对1，2-二氢化苊系列化合物的成因尚不清楚，有待于今后进一步研究。

主要参考文献

黄光辉，1987，矿物燃料中的芴及其衍生物的有机地球化学意义与成因初探，中国科学院有机地化开放实验室1987年研究年报。北京：科学出版社，211～220。

Alexander, R, Cumbers, K. M. Kagi, K. I., 1986, Alkylbiphenyls in ancient sediments and petroleums, In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (Edited by O. Leythauser and Rullkotter J.), Pergamon Press, Oxford, 841～845.

Cumbers, K. M., Alexander, R., Kagi, R. I., 1986, Analysis of methylbiphenyl, ethylbiphenyls and dimethylbiphenyls in crude oils, J. of chromatography, 361, 385～390.

Lin Renzi, Wang Peirong, 1988, PAH in fossil fuels and their geochemical significance, J. of Southeast Asia Earth Science, 5 (1) ～5 (4), 257～262.

固体有机质研究

洪泽凹陷烃源岩显微组分组成与生烃组分剖析

李贤庆　侯读杰　王铁冠　张传林

本文采用有机岩石学全岩分析方法，对洪泽凹陷下第三系（主要是阜宁组）烃源岩进行显微组分组成与生烃组分剖析研究。洪泽凹陷烃源岩显微组分组成富含腐泥组，贫含惰性组，明显具有藻类低等生物与高等植物混合的生源特征。藻类体和孢子体是洪泽凹陷最主要的生烃组分。显微组分含量与组成在各层段烃源岩中分布呈现不均衡性。

80年代以来，国内外学者应用荧光显微镜技术对非煤系泥质烃源岩进行了有机岩石学研究与评价，卓有成效（Smyth *et al.*，1984；Cook，1982；肖贤明，1992；李贤庆等，1994；王铁冠等，1994），在油气勘探中发挥了重要作用，日益受到人们的重视。笔者采用有机岩石学全岩分析方法，结合有关有机地球化学资料，试图对洪泽凹陷烃源岩的显微组分组成与生烃组分作一剖析。

一、地质简况

洪泽凹陷位于苏北盆地西部，南临建湖隆起，北接鲁苏隆起，东北为淮阴凸起，总面积约3 000km²。凹陷进一步划分出顺河、管镇、嘉南和苏巷四个次凹。

洪泽凹陷下第三系沉积地层自下而上分别为阜宁组、戴南组和三垛组。阜宁组（Ef）是该凹陷主力生油层位，主要发育半咸水-咸水沉积岩，包括暗色、棕色泥岩，灰岩，膏盐等，自下而上依次划分为阜一段（Ef_1）、阜二段（Ef_2）、阜三段（Ef_3）和阜四段（Ef_4）。尤其是阜二段至阜四段沉积时期，顺河次凹属于深水盐湖沉积环境，管镇次凹属于半咸化至咸化的沉积环境。戴南组（Ed）和三垛组（Es）均属次要生油层，主要沉积河流相的碎屑岩。

二、样品和实验

样品采自洪泽凹陷顺河次凹、管镇次凹的下第三系（主要是阜宁组）暗色泥岩，埋深范围为843.90～2 641.00m，R_o值为0.44%～0.71%，绝大多数样品属于未成熟—低成熟烃源岩。

将样品破碎成1.0mm左右的粒度，按四分法缩分取出适量样品（5～10g），与环氧树脂胶结成粉砖光片，经过旋磨、抛光等工序制备成镜鉴合格的全岩光片。使用装有反射光和荧光方式的MPV$_3$型显微镜光度计，在油浸和空气介质条件下鉴定显微组分。联接SDB-1型智能化颗粒计数器，依据国际煤岩学与有机岩石学委员会（ICCP）推荐的方法（Stach *et al.* 1982），数点计数定量统计样品中各种显微组分的体积百分比，获得全岩显微组分含量和组成数据。

三、全岩显微组分组成

全岩显微组分定量统计分析表明，洪泽凹陷烃源岩显微组分约占全岩体积的微量至28.5%含量，多数样品在2%～14%之间。这一含量与我国东部其他盆地下第三系烃源岩大体相当或略高。如黄骅坳陷的板桥凹陷和临清坳陷(东部)下第三系烃源岩显微组分含量多为2%～10%（王铁冠等，1992a①，1992b②）。

洪泽凹陷烃源岩显微组分组成与分布见表1。

洪泽凹陷烃源岩显微组分组成明显富含腐泥组（7%～92%，平均54.6%），贫含惰性组(0～15%，平均2.6%)，相对发育镜质组和壳质组（前者为1%～51%，平均18.9%；后者为6%～56%，平均23.9%）。其腐泥组代表低等生物生源物质，以藻类体占优势；镜质组、壳质组和惰性组均是高等植物生源物质，常见无结构镜质体、镜屑体、孢子体和壳屑体。因此，上述显微组分组成反映出洪泽凹陷烃源岩具有藻类低等生物与高等植物混合的生源构成。

分析发现，洪泽凹陷各层段烃源岩的显微组分含量与组成呈现显著的不均衡性(表2)，揭示出不同层段烃源岩有机质丰度与类型的差异性。比较而言，顺河次凹阜三段和管镇次凹阜四段的显微组分含量最高（均超过全岩体积的9%），而且质量好，富含富氢组分（“壳质组＋腐泥组”含量分别占全岩体积的8.7%、6.9%）；顺河次凹阜一段、戴一段，以及管镇次凹戴一段显微组分含量低（不足全岩体积的4%），且质量差，相对发育镜质组等贫氢组分；顺河次凹阜二段和阜四段介于它们之间，但阜二段要优于阜四段。这与多项有机地球化学参数综合评价结果（表3）不谋而合。

表1　洪泽凹陷烃源岩显微组分组成与分布

显微组分	镜质组			壳质组						惰性组					腐泥组		
	结构镜质体	无结构镜质体	镜屑体	孢子体	树脂体	角质体	木栓质体	荧光质体	壳屑体	丝质体	半丝质体	粗粒体	菌类体	惰屑体	藻类体	沥青质体	矿物沥青基质
出现频率	＋	＋＋	＋＋	＋＋	＋	＋	－	－	＋＋	＋	＋	－	－	＋	＋＋＋	＋	＋＋＋
分布范围（%）	6～56			1～51						0～15					7～92*		
平均值（%）	23.9			18.9						2.6					54.6*		

注：＋＋＋　主要组分；＋＋常见组分；＋次要组分；－－一般不存在；

* 不包括矿物沥青基质

① 王铁冠等，1992a，板桥地区烃源岩有机显微组分特征、成烃机制与评价（内部报告）；
② 王铁冠等，1992b，临清坳陷（东部）石油勘探地球化学综合研究（内部报告）

值得一提的是，洪泽凹陷烃源岩中仍广泛分布着矿物沥青基质（表1）。矿物沥青基质在全岩中本质上属一种有机-无机混合基质，其中“隐含”的分散有机质数量不确定。洪泽凹陷烃源岩样品中，矿物沥青基质含量变化很大，可占全岩体积的1.1%～80.7%，并且各层段矿物沥青基质含量分布不均衡（表2）。就阜宁组而言，顺河次凹阜三段和管镇次凹阜四段矿物沥青基质较为富集，平均含量分别达57.7%、49.6%；顺河次凹阜一段矿物沥青基质含量最低，仅占1.1%；顺河次凹阜二段、阜四段介于它们之间（表2）。

表2 洪泽凹陷各层段烃源岩显微组分含量与组成

次凹	层位	样品数（个）	显微组分含量占全岩体积（%）	“壳质组—腐泥组”含量占全岩体积（%）	显微组分组成（%）				矿物沥青基质（全岩体积（%）
					镜质组	惰性组	壳质组	腐泥组	
顺河	Ed_1	1	2.1	0.9	57	微	10	33	80.7
	Ef_4	5	5.2	3.7	25	4	15	56	23.7
	Ef_3	4	9.6	8.7	14	1	10	75	57.7
	Ef_2	8	7.5	5.7	21	3	17	59	40.7
	Ef_1	1	1.5	0.8	40	7	46	7	1.1
管镇	Ed_1	1	3.9	1.5	56	5	11	28	10.9
	Ef_4	8	9.1	6.9	21	3	19	57	49.6

注：微指含量<1%

表3 洪泽凹陷各层段烃源岩有机质丰度与类型

次凹	层位	有机质丰度的有机地球化学评价*					有机质类型
		有机碳（%）	氯仿沥青（%）	总烃（10^{-6}）	产油潜量（mg/g）	烃源岩综合评价	
顺河	Ed_1	0.39/4	0.02/2	128/2	0.33/2	差烃源岩	Ⅱ型
	Ef_4	0.70/53	0.07/15	262/15	2.2/15	中等烃源岩	主要是Ⅱ型
	Ef_3	2.40/69	0.25/26	942/26	12.4/30	好烃源岩	Ⅰ-Ⅱ$_1$型
	Ef_2	0.91/48	0.1?/31	497/30	2.6/32	好—中等烃源岩	Ⅰ$_1$—Ⅰ$_2$型
	Ef_1	0.63/4	0.01/2	53/2	0.18/2	非烃源岩	Ⅱ型
管镇	Ed_1	1.19/5	0.03/3	129.8/3	0.7/5	差烃源岩	Ⅱ型
	Ef_4	2.20/58	0.19/22	1062.6/22	10.1/34	好烃源岩	Ⅰ—Ⅱ$_1$型

注：* 评价标准依据：黄第潘等，1990，酒东盆地石油地质地球化学综合研究和远景评价。北京石油勘探开发科学研究院等。
表中的数字为平均值/分析样品数

四、生烃组分剖析

1. 壳质组和腐泥组决定了烃源岩生烃潜力

烃源岩显微组分中，壳质组和腐泥组两类组分是公认有利于生烃的富氢组分，其数量和

质量对烃源岩的生烃潜力影响极大。洪泽凹陷烃源岩中，“壳质组＋腐泥组”（主要是腐泥组）在数量上构成了优势显微组分。多数样品的“壳质组＋腐泥组”含量较高，占全岩体积的1.5%～12.0%，平均5.6%，已具备生成液态烃的能力。从显微组分组成三角图（图1）上也可以看出，无论顺河次凹，还是管镇次凹，其烃源岩的“壳质组＋腐泥组”含量基本上超过50%，说明利于生烃的富氢组分较为丰富，从而为洪泽凹陷油气的生成提供了主要物质基础。

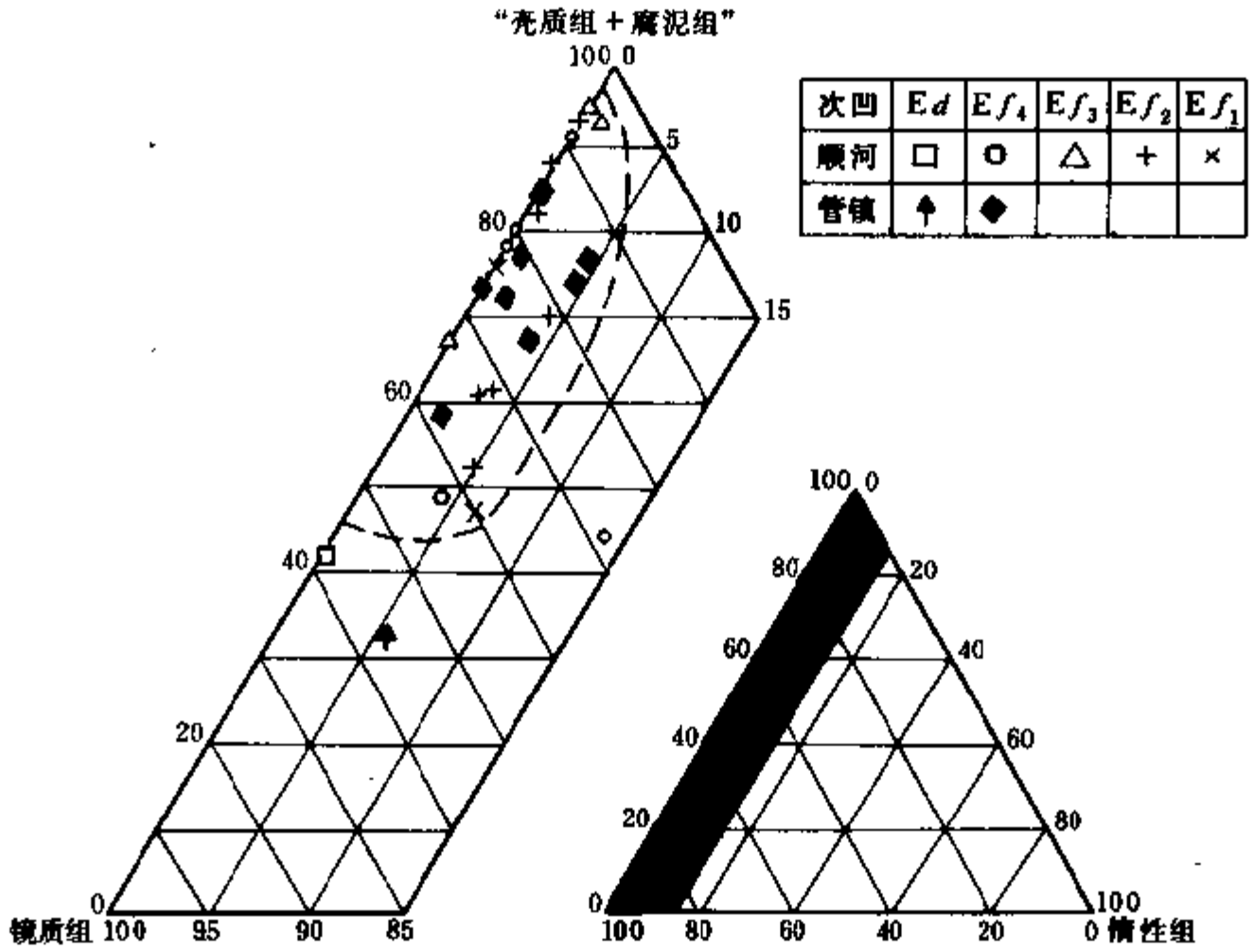


图1　洪泽凹陷烃源岩显微组分组成三角图

分析发现，洪泽凹陷烃源岩的产油潜量和岩石中总烃含量明显受到“壳质组＋腐泥组”含量的影响，两者呈现的正相关趋势仍较清晰可见（图2）。总的来说，烃源岩中“壳质组＋腐泥组”含量越高，其产油潜量和总烃含量就越高。换言之，烃源岩的“壳质组＋腐泥组”含量决定了烃源岩本身的生烃潜力。

令人感兴趣的是，洪泽凹陷烃源岩样品中还发现有“次生”显微组分，如黄色荧光的渗出沥青体、油珠、沥青等，多见于顺河次凹的膏盐沉积岩中。渗出沥青体常呈不规则状渗入孔隙、裂隙之中，或者充填盐晶体边缘和晶间缝中。毋容置疑，“次生”显微组分的出现从有机岩石学角度有力地支持了洪泽凹陷烃源岩具有生成液态烃的潜能，特别是渗出沥青体，类似于“运移沥青”(Jacob，1989)。由石油初次运移后残留的重质馏分组成，是目前比较公认的显微组分生烃和烃类初次运移的直观岩石学证据（Zhao 等，1990；赵师庆等，1993；熊波等，1989）。

2. 藻类体和孢子体是洪泽凹陷烃源岩最主要的生烃组分

事实上，前述的“壳质组＋腐泥组”含量仅仅是烃源岩质量的一个“笼统”反映。因此，对洪泽凹陷烃源岩的生烃性质和生烃母质的深刻认识，尚需要进一步剖析其“壳质组＋腐泥组”的内组成。

洪泽凹陷烃源岩壳质组和腐泥组显微组分中（不包含矿物沥青基质），唯藻类体为主要组

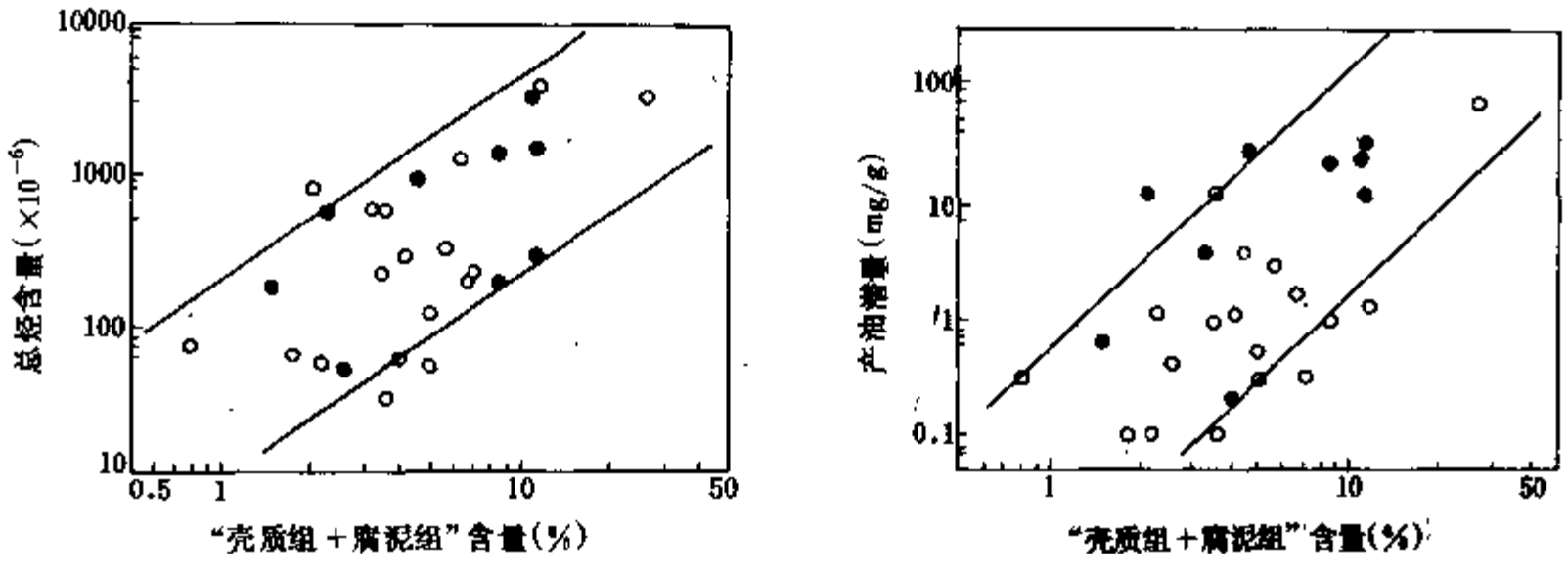


图2　洪泽凹陷烃源岩产油潜量、总烃含量与“壳质组＋腐泥组”的关系图

图中的空心点是顺河次凹的样品，实心点是采自管镇次凹的样品

分，孢子体和壳屑体为常见组分，角质体、树脂体等其他富氢组分为次要组分（见表1）。由此可见，藻类体、孢子体和壳屑体三者构成了洪泽凹陷烃源岩“壳质组＋腐泥组”组成的主体。如图3所示，约81%的样品集中分布于“藻类体＞60%、孢子体0～20%和其他富氢组分（以壳屑体为主）0～40%”的区域内，而且管镇次凹总体上比顺河次凹更富含藻类体。

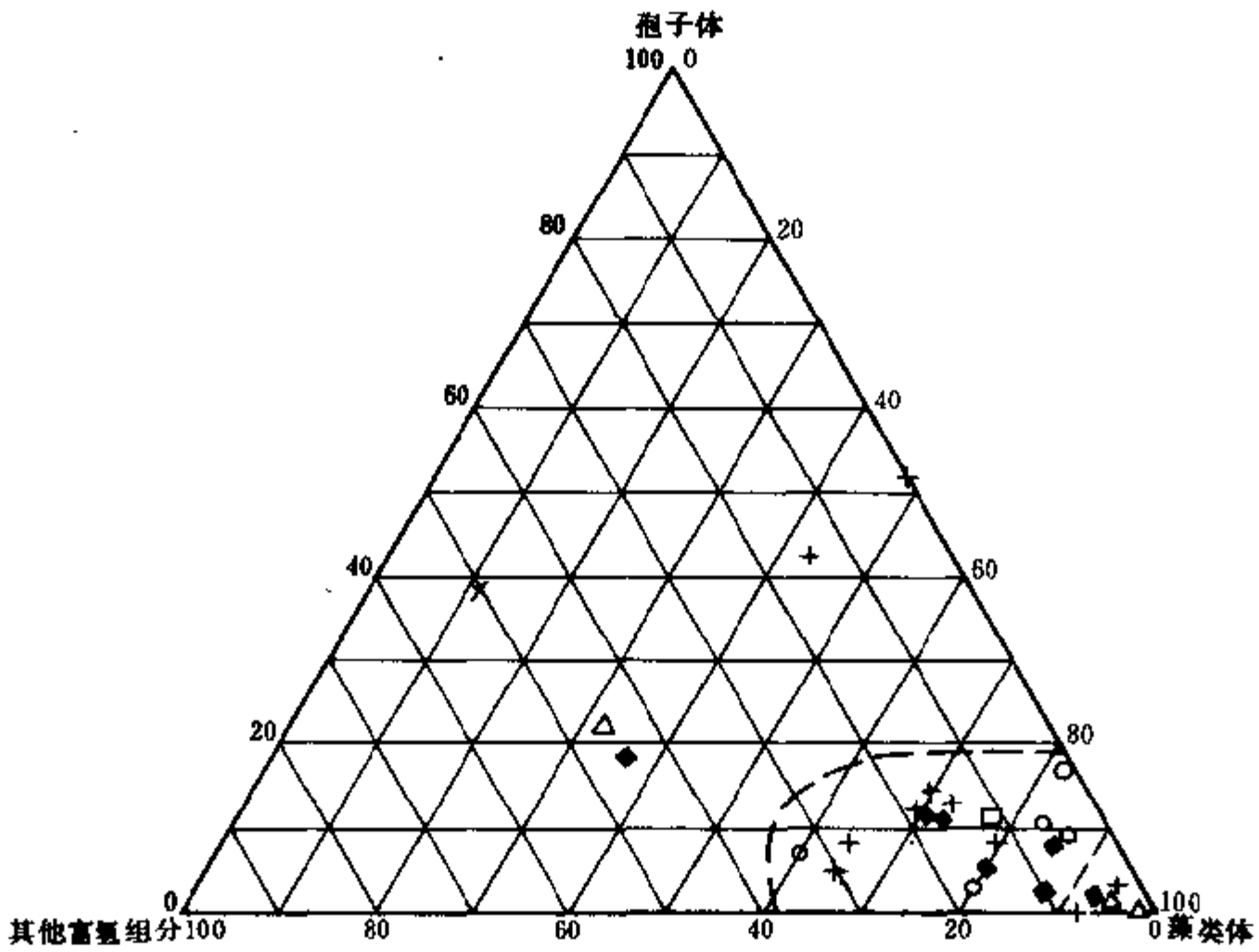


图3　洪泽凹陷烃源岩“壳质组＋腐泥组”内组成三角图（图例同图1）

洪泽凹陷烃源岩富含藻类体和孢子体等形态富氢组分的特点可从表4中得到进一步证实。无论顺河次凹，还是管镇次凹，其各层段烃源岩都因有藻类体、孢子体和壳屑体三种富氢组分的明显优势（＞80%）而独具特色。实际上，壳屑体是具“形态”的其他壳质组和腐泥组显微组分（如藻类体、孢子体、角质体、树脂体等）经机械破碎或化学分解形成的细碎屑物质

的统称。然而角质体、树脂体等其他富氢组分在洪泽凹陷烃源岩中数量不多（表1、表4），不足以形成这么多的壳屑体。因此从数量和成因角度综合分析，上述镜鉴统计得到的壳屑体绝大多数只可能来源于藻类体和孢子体两种组分。显微组分镜鉴观察也提供了旁证，洪泽凹陷烃源岩中屡见壳屑体与藻类体（尤其是无结构藻类体）、孢子体密切共生的情形。这样，藻类体和孢子体无疑是洪泽凹陷最重要的富氢组分。

表4 洪泽凹陷各层段烃源岩“壳质组＋腐泥组”内组成

次凹	层位	样品数（个）	“壳质组＋腐泥组”的内组成 （%）			
			藻类体	孢子体	壳屑体	其他
顺河	Ed_1	1	78	11	11	微
	Ef_4	5	37～100 68	0～13 6	0～34 10	0～43 16
	Ef_3	4	22～79 59	0～22 9	1～44 16	11～20 16
	Ef_2	8	42～85 63	4～43 17	0～30 14	0～20 6
	Ef_1	1	13	38	49	微
管镇	Ed_1	1	67	13	13	7
	Ef_4	8	29～87 58	2～52 14	0～46 15	0～46 13

注：表中分式：分母为平均值，分子为分布范围

如前所述，“壳质组＋腐泥组”含量决定了烃源岩的生烃潜力。在此前提下，进一点剖析发现，洪泽凹陷烃源岩的可溶有机物性质和生烃潜力依赖于藻类体和孢子体，如图4所示，烃源岩的产油潜量和总烃含量随着“藻类体＋孢子体”含量的增加呈同步增加趋势，表明藻类体和孢子体两种组分对洪泽凹陷烃源岩生烃的突出贡献，理应成为洪泽凹陷最主要的生烃组分。

3. *矿物沥青基质对洪泽凹陷烃源岩的生烃贡献居次要地位*

按照经典的显微组分定义，矿物沥青基质被排斥于有形态显微组分之外，严格意义上说它不属于有机显微组分范畴。在干酪根分析中，它虽然是“无定形”组分的主要贡献者，但在全岩中实质上是一种有机-无机混合基质，其生烃性能比较复杂，取决于它本身“隐含”分散有机质的数量和质量，然而这些分散有机质在光学显微镜下无法观测，因而在烃源岩生烃评价中常把矿物沥青基质的生烃贡献视为一种特殊问题区别对待。若矿物沥青基质含量与总有机碳之间存在正相关关系时，则矿物沥青基质对烃源岩生烃潜力的影响具有不容忽视的重要

性（黄第藩等，1990①）；若矿物沥青基质含量与总有机碳之间没有正相关关系时，可以认为矿物沥青基质中分散有机物的浓度较“稀”，从数量上讲对烃源岩的生烃贡献影响较小，不起主导作用（王铁冠等，1992②）。

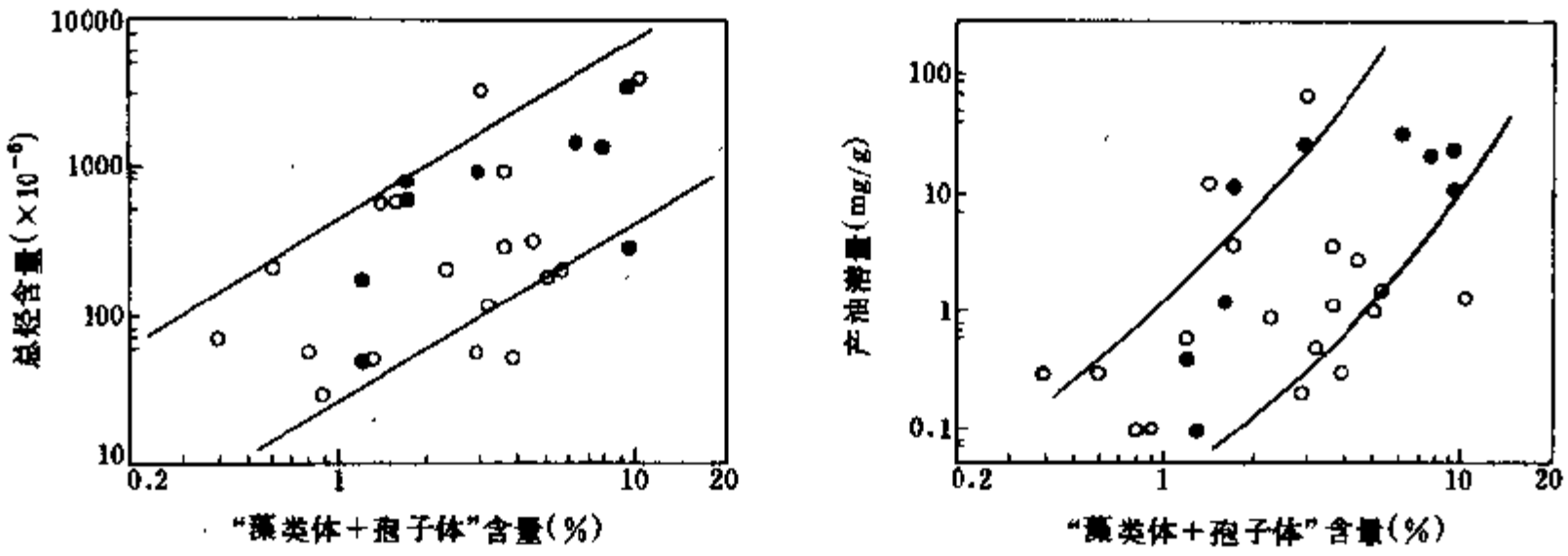


图4　洪泽凹陷烃源岩中“藻类体＋孢子体”含量与岩石的产油潜量、总烃含量的关系图

尽管洪泽凹陷烃源岩中仍广泛分布着矿物沥青基质，且在顺河次凹阜三段、戴一段和管镇次凹阜四段较为富集（见表1、表2），但是它与烃源岩总有机碳之间不存在正相关性，这表明矿物沥青基质中“隐含”的分散有机物的数量在沉积有机质总量中所占份额甚少，对总有机碳的贡献十分有限。进一步分析，矿物沥青基质含量与氯仿沥青、总烃含量和产油潜量等地球化学参数之间也没有任何相关关系。据此笔者认为，从数量上讲矿物沥青基质对洪泽凹陷烃源岩的生烃影响较小，居次要地位。

五、结　论

（1）洪泽凹陷烃源岩显微组分组成富含腐泥组（主要是藻类体等），贫含惰性组（偶见丝质体、半丝质体、惰屑体等），相对发育镜质组（常见无结构镜质体和镜屑体）和壳质组（常见孢子体、壳屑体），明显具有藻类低等生物与高等植物混合生源的特征。

（2）洪泽凹陷各层段烃源岩显微组分含量与组成呈现不均衡性。顺河次凹阜三段和管镇次凹阜四段显微组分含量高，且富含富氢的“壳质组＋腐泥组”，均属好烃源岩；顺河次凹阜一段、戴一段和管镇次凹戴一段显微组分含量低，且相对发育镜质组等贫氢组分，均是差—非烃源岩；顺河次凹阜二段、阜四段介于它们之间，但阜二段要优于阜四段。

（3）烃源岩的生烃潜力取决于“壳质组＋腐泥组”。洪泽凹陷烃源岩“壳质组＋腐泥组”富氢组分主要由藻类体、孢子体和壳屑体三者构成，其中壳屑体绝大多数源自藻类体和孢子体，因此确认藻类体和孢子体两种组分是洪泽凹陷最主要的生烃组分。

（4）矿物沥青基质在洪泽凹陷烃源岩中仍广泛分布，且在各层段中分布不均衡。但是矿物沥青质中“隐含”分散有机物数量较少，对洪泽凹陷烃源岩的生烃贡献居次要地位。

主要参考文献

李贤庆、钟宁宁、王铁冠等，1994，沈庄洼陷烃源岩的显微组分研究及生油潜力评价，江汉石油学院学报，16（3），19

① 黄第藩、陶国立、王铁冠等，1990，酒东盆地石油地质地球化学综合研究及远景评价（内部报告）
② 王铁冠、于志海、钟宁宁等，1992，板桥地区烃源岩有机显微组分特征、成烃机制与评价（内部报告）

~24。

王铁冠、钟宁宁、熊波等，1994，源岩生烃潜力的有机岩石学评价方法。石油学报，15 (4)，9~16。

肖贤明，1992。有机岩石学及其在油气评价中的应用。广州：广东科技出版社。

熊波、钟宁宁等，1989。百色褐煤中渗出沥青体的特征及意义。石油与天然气地质，10 (2)，154~157。

赵师庆、吴观茂、李贤庆，1993，腐殖煤生烃排烃的显微组分及其标志。煤炭学报，18 (6)，82~92。

Cook，A. C.，1982. The origin and petrology of organic matter in coals，oil shales and petroleum source rocks，Wollongong，N. S. W：the University of Wollongong.

Jacob，H.，1989. Classification，structure，genesis and practical importance of nature solid oil bitumen (migrabitumen). Intern. Coal Geol. Jour.，11，65~79.

Smyth，M.，Cook，A. C.，Philp，R. P.，1984，Birkhead revisted；Petrological and geochemical studies of the Birkhead formation，Eromanga Basin. APEA，24 (1)，230~242.

Stach，E.，Mackowsky M-th，Teichmuller，M. *et al.*，1982，Stach's textbook of coal petrology，3rd revised and enlarged edition，Berlin；Gebruder Borntraeger.

Zhao，S. Q.，Zhong，N. N.，Xiong，B. *et al.*，1990，Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coal in Zhoujing Mine，Baise Basin，South China：I. Occurence and significance of exsudatinite. Fuel，69 (1)，12~20.

利用多元统计方法研究干酪根类型参数的相关性及分类问题

侯读杰　田时芸

本文利用 *R-Q* 型因子分析、聚类分析等多元统计方法，对干酪根参数进行了研究。结果表明：因子分析对多参数的干酪根分类的确为一有效方法；干酪根的 H/C、O/C 和红外光谱 1 460cm^{-1}/1 600cm^{-1}以及岩样的 I_H 等参数，较岩样的 S_2/S_3、干酪根的 $\delta^{13}C$ 和 I_o 在分类中更为有效，特别是对区分Ⅰ、Ⅱ型干酪根效果很好。干酪根 $\delta^{13}C$ 虽在分类中有效性较差，但对区分Ⅲ型干酪根有一定意义。文中还对参数间的相关性进行了分析讨论，据此，筛选出了有效、经济的干酪根分类参数。

目前，干酪根的分类问题已成为油气勘探工作中最基本的分析研究项目之一。这是因为有机质分类的准确性直接影响着油气资源的评价及油气的地球化学研究工作。有机地球化学工作者应用各种分析测试方法，如各种化学的、物理的及显微镜观察方法，来对有机质进行分类，从而加深了人们对干酪根的认识并使分类更加准确。但在实际的研究工作中，常常发现各种测试资料相互矛盾，这是由于各种不同的测试方法是从不同角度和方面揭示有机质的性质，各有其有效性和局限性。黄第藩等（1984）、郭迪孝等（1986）分别对干酪根类型参数的相互关系进行探讨和研究，并提出了许多进行干酪根分类的有效方法。

本文尝试着应用多元统计方法来分析各种测试资料，提取其中的有用信息，进而从量的概念上评价干酪根各分类参数间的相关性、有效性和局限性，为现场的地球化学研究工作提供依据和参考。

一、样品及参数选择

在本研究中，作者共选取了 25 个不同类型陆相生油岩样品，样品按照常规的干酪根制备方法进行提纯，并进行了干酪根元素、红外光谱、碳同位素、镜下鉴定等分析，结合岩样的热解分析（Rock-Eval）结果进行研究。由于镜鉴结果为人工半定量结果，所以在数据处理时未进行研究，仅作为对资料处理分析的依据之一。在实际的工作中，根据各种资料，人为综合分析研究结果为：1～15 号样品为Ⅱ型干酪根、16～21 号样品为Ⅱ型干酪根，22～25 号样品为Ⅰ型干酪根。以此为依据，笔者选择了 8 个参数（表 1），对其干酪根分类的可靠性、有效性进行了研究。

表 1　参数号及参数名称表

参数号	参　数　1	参　数　2	参　数　3	参　数　4	参　数　5	参　数　6	参　数　7	参　数　8
参数名称	岩样有机碳	干酪根 H/C	干酪根 O/C	干酪根 $\delta^{13}C$	岩　样 S_2/S_3	岩　样 I_H	岩　样 I_O	干酪根红外光谱 1 460cm^{-1}/ 1 600cm^{-1}

本文所进行的计算工作均在 IBM PC/XT 微型计算机上实现的，应用江汉石油学院研制的有机地球化学数据处理系统（OGDAS）进行资料处理和绘制图表（田时芸、许时宏，1988）。图件是在 SR6602 型六笔绘图仪上绘制的。

二、对应分析

当参数间的关系能以相关系数来描述、样品间的关系能以欧氏距离来表征时，用对应分析来研究参数间关系和样品的分类问题，能取得较好的效果。对于研究一般的样品分类、参数同样品的关系问题时，在地球化学研究工作中，常用坐标图（两两参数）、三角图进行有机质的分类研究。这两种方法在参数较少时，使用起来是比较简单易行和有效的，且较为直观。但在参数较多、参数与样品间的关系错综复杂时，应用传统的分类方法进行分类，常造成参数间的互相矛盾，而且比较困难。采用对应分析进行数据处理，可以把众多的样品、参数同时绘制到一张因子图上，以便综合地、直观地研究参数与样品的分类问题（余金生、李裕伟，1985）。

如表 2、表 3 所示，为笔者数据处理时，各参数间的相关系数矩阵和各因子的特征值及累积百分比。提取两个主因子轴 F_1-F_2，可以占全部信息的 78.57%，代表了整个资料的主要信息。因而，笔者可以用 F_1、F_2 主因子作因子载荷图来研究干酪根的分类问题。

表 2　参数间相关系数矩阵

参数	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	0.1572	−0.0530	−0.1227	−0.5553	0.4260	−0.4343	0.0370
2		1	0.8463	−0.8392	0.6194	0.7652	0.3524	0.6871
3			1	−0.5906	0.2825	0.4460	0.3856	0.5805
4				1	−0.6755	−0.7457	−0.3232	−0.5757
5					1	0.9306	−0.2318	0.2739
6						1	−0.1038	0.5240
7							1	0.1848
8								1

表 3　干酪根分类参数对应因子特征值

因子	特 征 值	特征值百分比	累计百分比	因子	特 征 值	特征值百分比	累计百分比
1	4.2842	53.5524	53.5524	5	0.3903	4.8788	97.3797
2	2.0020	25.0244	78.5768	6	0.1550	1.9375	99.3172
3	0.6300	7.8747	86.4515	7	0.0336	0.4199	99.7371
4	0.4840	6.0494	92.5009	8	0.0210	0.2629	100.000

三、干酪根样品分类及参数的关系

从 F_1-F_2 因子载荷图上（图 1）可以看到，干酪根样品明显聚为三类，分别为Ⅰ型、Ⅱ型和Ⅲ型干酪根，分类效果甚佳，且充分应用了各种分类参数所提供的信息，较之单个参数分

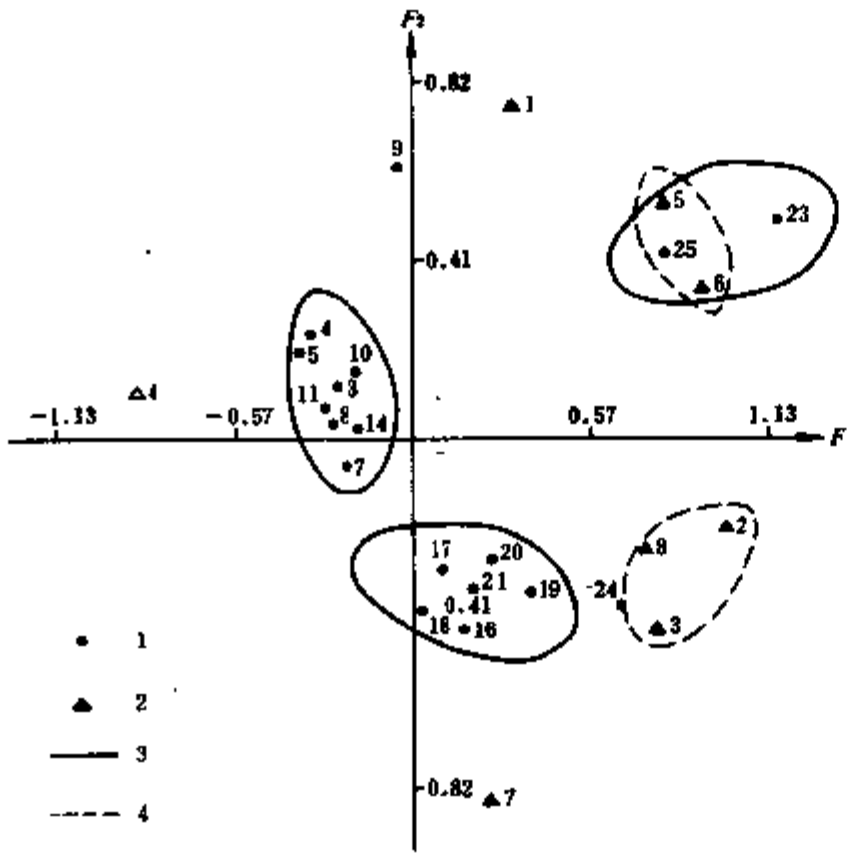


图 1　干酪根分类参数数据对应分析因子平面坐标图解

1. 样品；2. 参数；3. Q 因子；4. R 因子

类更为准确有效。如 24 号样品、22 号样品，根据对应分析结果，判定为 I 型和 II 型之间的过渡型。经复核分析，笔者认为该分类比原来人工分类结果更加准确。

为了验证其他多元统计方法对干酪根样品分类的效果，笔者同时对数据资料进行了聚类分析。聚类分析的结果如图 2 所示。总的来说，其分类效果欠佳。经过对聚类分析和对应分析数据处理过程进一步分析，了解到：在对应分析中，采用的是各参数的距离系数，聚类分析采用的是相似系数；在干酪根的分类中，分类的依据是样品参数数据的接近程度，即欧氏距离，因而对应分析具有更佳的分类效果。

1. 干酪根分类参数的有效性

从图 1 可以看出，参数 5、参数 6、参数 2、参数 3 和参数 8 在 F_1 主因子轴上占有较大的比例，这说明干酪根 H/C、O/C 和岩样 I_H、S_2/S_3 及干酪根红外光谱 1 460cm^{-1}/1 600cm^{-1}在干酪根分类中所占的信息较大，可以作为干酪根分类的有效指标。其中参数 2 和参数 6 所占的信息量最大，即干酪根 H/C 和岩样 I_H 在分类时很有效。参数 3 干酪根 O/C 和参数 7 岩样 I_o 相比，参数 3 在 F_1 轴上所占的载荷较参数 7 大，二者均反映有机质的氧含量。为何在分类中有如此大的差异，这可能是由于 I_o 参数是根据岩样测出数据得到的，受岩石中矿物基质的影响，因而误差较大，分类效果较差。同时也注意到：参数 4 干酪根 $\delta^{13}C$ 除受有机质类型影响外，还受环境及有机质热演化程度的影响，其分类效果欠佳。

另外，参数 5、参数 6 和 I 型干酪根关系比较密切，即岩样 I_H 和 S_2/S_3 对判断 I 型干酪根特别有效。参数 2、参数 3 和参数 8，即干酪根 H/C、O/C、干酪根红外光谱 1 460cm^{-1}/1 600cm^{-1}与 I_2 和 II_1 型干酪根样品关系密切。在我国的陆相生油岩中，尤以这类生油岩占多数，因而应用干酪根 H/C、O/C 和干酪根红外 1 460cm^{-1}/1 600cm^{-1}参数对较好类型的生油岩进行有机质类型划分是行之有效的。有意义的是，虽然干酪根 $\delta^{13}C$（参数 4）对整个干酪根类型划分效果不好，但它与 II 型干酪根关系密切，对区分 II 型干酪根有一定意义。

2. 干酪根分类参数的相关性

从图 1 中可以看出：参数 5、参数 6 的相关性很好。即岩样热解分析 S_2/S_3 和 I_H 参数具有良好的相关关系。另外，参数 2、参数 3 和参数 8 也具有较好的相关性。根据各参数间的相关系数矩阵，也可以看出它们之间相关程度较高：$R_{2.3}=0.846$，$R_{2.6}=0.765$，$R_{2.8}=0.687$。参数 2 与参数 4 负相关，$R_{2.4}=-0.839$。这些参数间的相关性较好并不是偶然的。因为岩样 S_2/S_3 反映的是热裂解生成的烃与干酪根含氧部分产生的二氧化碳峰面积之比。I_H 是裂解烃的量与岩石的总有机碳之比，二者均反映了岩石裂解可生成烃的量，所以相关性较好。从上述数据可以看出，$R_{2.3}$，$R_{2.6}$，$R_{2.8}$相关系数均很高。即参数 2、干酪根 H/C 与参数 3 岩样 S_2/S_3 和参数 6 岩样 I_H、参数 8 干酪根红外光谱 1460cm^{-1}/1600cm^{-1}相关性均很好。所以在我们的实际研究工作中，可以用干酪根分类参数 H/C 来代替岩样 S_2/S_3、I_H、干酪根红外光谱

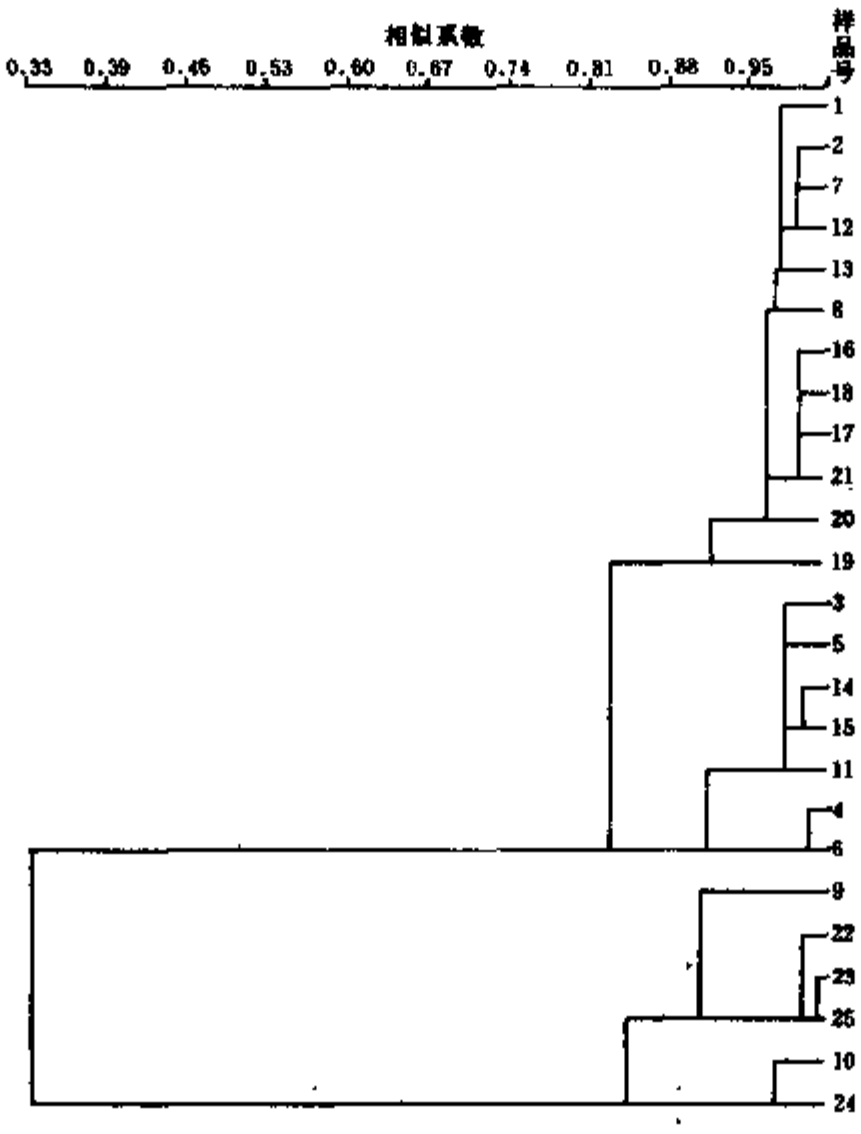


图 2　干酪根分类参数数据聚类分析谱系图

$1460cm^{-1}/1600cm^{-1}$，勿需做过多的干酪根分析项目，以节省人力、物力的耗费，又能达到同样的研究目的。

四、干酪根类型的判别分析

根据笔者以上对干酪根参数的有效性及相关性研究，为了进一步检验上述结论的正确性，我们选择了岩样 I_H、干酪根 H/C 及干酪根红外光谱 $1460cm^{-1}/1600cm^{-1}$ 三个参数，作 Bayes 判别分析。结果显示，判对率极佳，达 100%，证明了选取少量参数完全可以达到原来的分类效果。

五、结　论

（1）利用因子分析是划分干酪根类型的有效方法，尤其是在多个参数、大量样品结果处理时效果更佳，而聚类分析在数据处理时，因采用相似系数，分类效果欠佳。

（2）干酪根 H/C、O/C 和岩样 S_2/S_3 及干酪根红外光谱 $1\,460cm^{-1}/1\,600cm^{-1}$ 的确为干酪根类型划分的有效参数。

（3）岩样 I_H 和 S_2/S_3 相关性很好，相关系数达 0.931。干酪根 H/C、O/C 和红外光谱 $1460cm^{-1}/1600cm^{-1}$ 相关性很好。干酪根 $\delta^{13}C$ 则和这些参数成负相关。

（4）虽然干酪根 $\delta^{13}C$ 对整个有机质类型分类效果不佳，但对Ⅱ型干酪根的区分尚具有一定意义。

（5）通过对干酪根参数相关性研究，笔者认为，应用干酪根元素分析的结果已基本能满足干酪根分类要求，勿需做更多耗时、费钱的分析项目。

主要参考文献

郭迪孝等，1986，干酪根类型参数的相互关系及其意义，有机地球化学与陆相生油。北京：石油工业出版社。

黄第藩等，1984，陆相有机质演化和成烃机理。北京：石油工业出版社。

田时芸、许晓宏，1988，有机地球化学数据处理系统，江汉石油学院学报，10（2）。

余金生、李裕伟，1985，地质因子分析。北京：地质出版社。

洪泽凹陷烃源岩有机质演化特征及演化阶段

李贤庆　侯读杰　王铁冠　张传林

本文应用镜质体反射率、孢子体荧光参数和可溶有机物分子地球化学参数，较详细地讨论了洪泽凹陷烃源岩有机质的演化特征，揭示出洪泽凹陷有机质演化具有阶段性。通过综合分析，将洪泽凹陷烃源岩划分为阶段Ⅰ和阶段Ⅱ两个演化阶段，其界线出现在 R_o=0.53%左右。

油气是烃源岩有机质演化的产物。开展烃源岩有机质演化研究一直是勘探学家们所关注的问题之一。洪泽凹陷勘探程度较低，石油地质条件比较复杂，特别是烃源岩有机质演化的研究十分薄弱，直接影响“低成熟”原油的寻找和勘探，引起人们的重视。

本文综合显微组分光学参数和可溶有机物分子地球化学参数，对洪泽凹陷烃源岩有机质的演化特征和演化阶段进行有益探讨，旨在为洪泽凹陷油气评价提供依据。

一、研究样品和实验方法

研究样品采自洪泽凹陷顺河、管镇两个次凹的下第三系（以阜宁组为主）的暗色泥岩，埋藏深度为 843.90～2 641.00m。

将岩样粉碎至 40 目后缩分，取一部分样品作有机岩石学分析，剩余样品用于有机地球化学分析。前者包括镜质体反射率 R_o 测定、孢子体荧光参数测试等，后者包括饱和烃色谱、色谱-质谱分析等。有机岩石学分析都在原西德产的 MPV_3 型显微光度计上完成，镜质体反射率 R_o 测量参照国家标准（GB6948-86）进行。孢子体荧光参数测试，包括孢子体荧光强度（I_{546}）、孢子体最大荧光波长（λ_{max}）和红/绿值（Q）的测定，均以 100W 超高压汞灯作光源，使用 $BG_3+BG_{38}+K_{490}\lambda$ 滤片组合。饱和烃色谱、色谱-质谱分析分别在岛津 GC-9A 型色谱仪和 FinniganTSQ-45 型 GC/MS/MS/DS 系统上完成，实验条件参见侯读杰等，1994。

二、洪泽凹陷烃源岩有机质演化特征

有机质自进入沉积物后，伴随沉积物成岩演化而发生的一系列物理的和化学的变化都被认为是有机质的演化。“演化”的实质是有机质在热力作用下，发生化学结构的改组与化学成分的变化。烃源岩有机质的演化包括显微组分和可溶有机物两部分的演化。

1. 镜质体反射率的演化

镜质体反射率值 R_o 是当今应用最广泛和可靠的有机质热演化指标，也是目前国际上唯一可对比的成熟度参数（Stach *et al.*，1982）。镜质体反射率 R_o 值是古地热和受热时间的函数，从正常地温场角度考虑，R_o 值的变化乃埋藏作用所致，主要取决于烃源岩的埋藏深度。

图 1 是洪泽凹陷烃源岩 R_o 值与埋深的关系图。随着样品埋深的增加，R_o 值有规律性地增

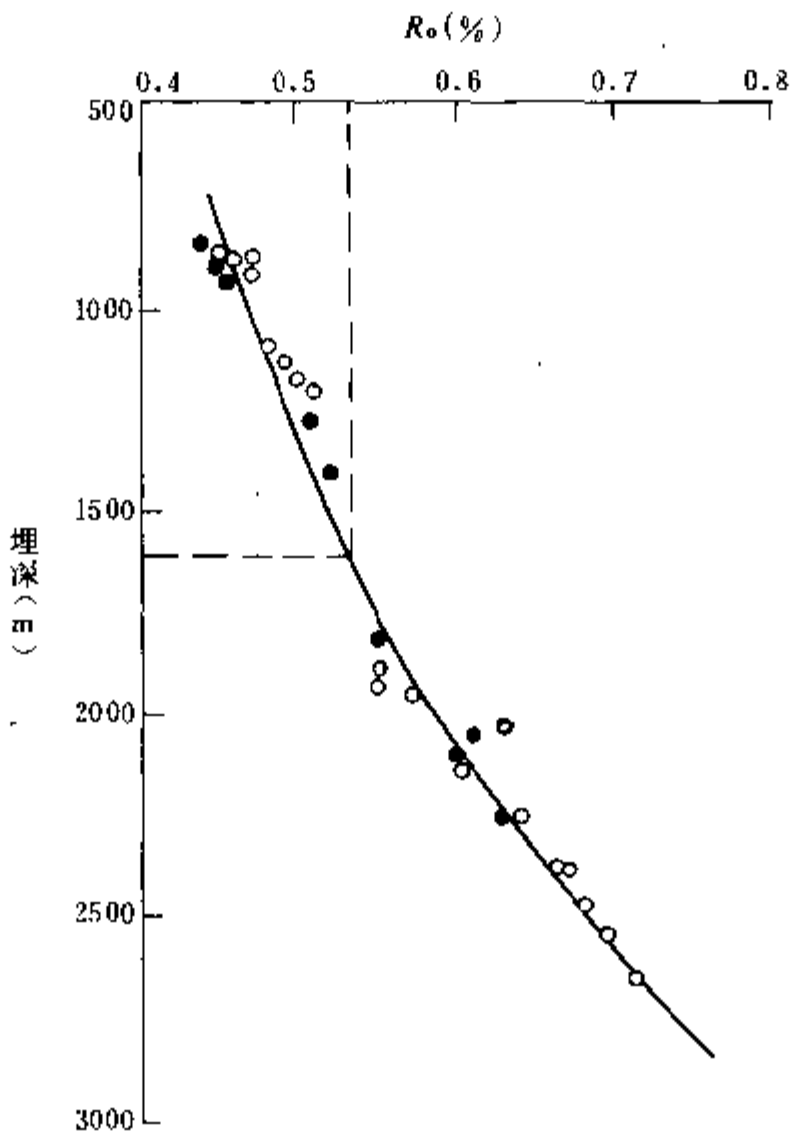


图 1　洪泽凹陷镜质体反射率 R_o 与埋深的关系图

图中空圆点为顺河次凹的样品；实圆点为管镇次凹的样品

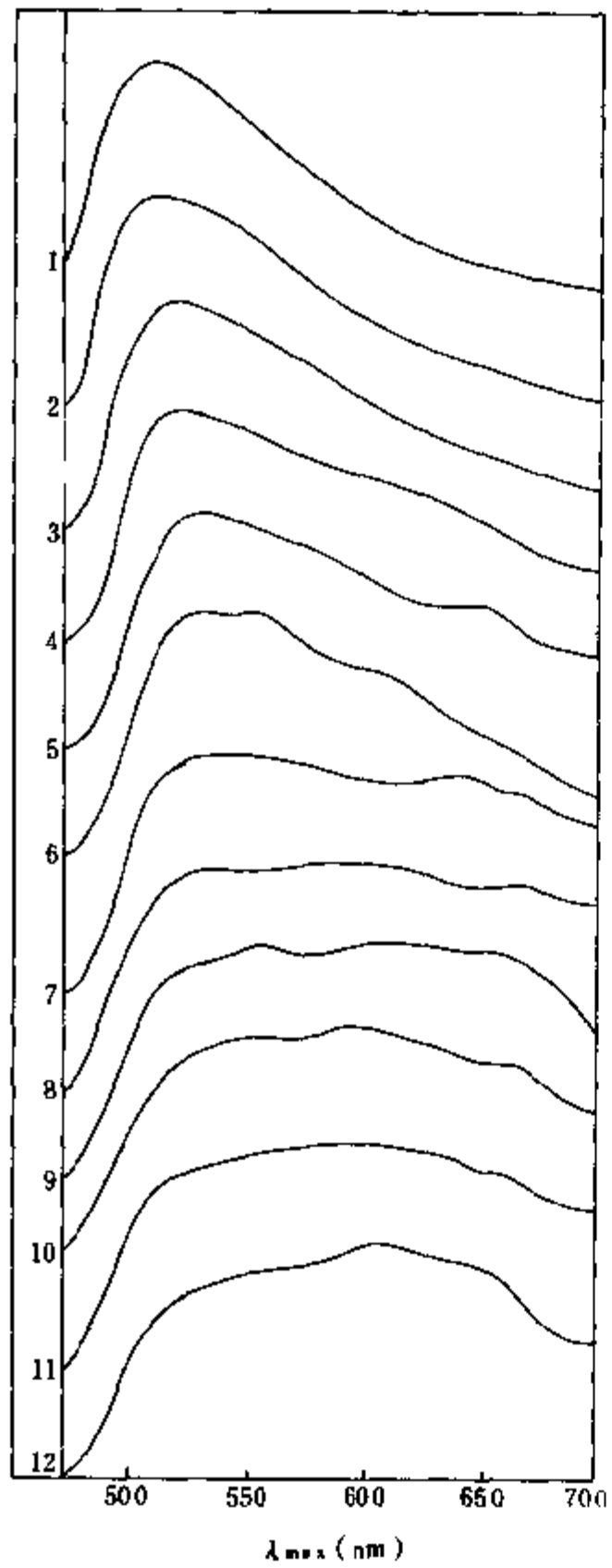
大，850m 时 0.44%，到 2 640m 时达 0.71%。在整个演化过程中，R_o 值保持连续而平稳，能够很好地反映洪泽凹陷烃源岩有机质演化的历程。值得指出的是，研究样品 R_o 值并不高，为 0.44%～0.71%，绝大多数烃源岩处于未成熟—低成熟阶段，反映出洪泽凹陷顺河次凹和管镇次凹烃源岩的低成熟性。而且，同一埋深时，顺河次凹和管镇次凹烃源岩 R_o 值没有显著差异，在 R_o-埋深关系图中具有共同的“拟合”曲线。

2. 孢子体荧光光性的演化

富氢组分（壳质组和腐泥组）的荧光性不仅是其重要的鉴别标志，而且还反映了富氢组分在热演化过程中化学成分和结构的变化（Ottenjann *et al.*，1975；Teichmüller *et al.*，1977；钟宁宁等，1991）。在众多具荧光性的显微组分中，孢子体和藻类体的荧光性变化被认为最具代表性，均可作为烃源岩有机质演化的理想指标。洪泽凹陷烃源岩中，藻类体和孢子体均是最常见的富氢组分，易于鉴别，但由于藻类体比较容易遭受降解改造，结构保存状况不如同一样品中孢子体保存完好（侯读杰等，1994①）。由于随热演化程度的增加，藻类体和孢子体具有相同的荧光光性变化规律（包建平等，1994②），故文中仅讨论孢子体荧光参数在洪泽凹陷烃源岩中的演化。

图 2 和图 3 分别是顺河次凹、管镇次凹的孢子体荧光光谱图。总的来说，随热演化程度

① 侯读杰等，1994，洪泽凹陷阜宁组生油层研究（内部报告）
② 包建平等，1994，苏北盆地下第三系低熟油研究和评价（内部报告）

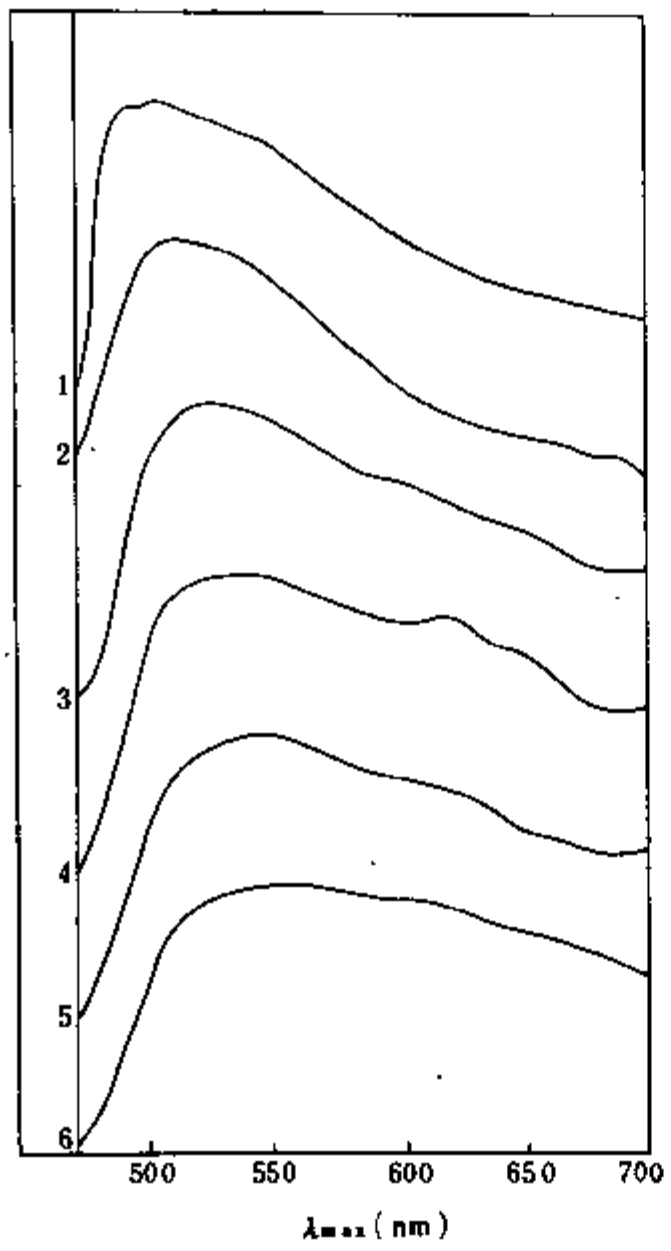


编号	井号	层位	埋深 (m)	R_o (%)
1	郑场 1	Ef_4	886.40	0.46
2	郑场 1	Ef_3	918.30	0.47
3	郑场 1	Ef_3	1094.40	0.48
4	郑场 1	Ef_2	1174.40	0.50
5	郑场 1	Ef_2	1208.30	0.51
6	顺 1	Ef_4	1890.68	0.55
7	顺 1	Ef_3	2123.00	0.60
8	顺 1	Ef_2	2374.50	0.66
9	顺 1	Ef_2	2381.51	0.67
10	顺 1	Ef_2	2463.80	0.68
11	顺 1	Ef_2	2535.00	0.69
12	顺 1	Ef_2	2641.00	0.71

图 2　顺河次凹孢子体荧光光谱变化图

的增加，孢子体荧光光谱面貌发生变化，明显向较长波长方向移动（即“红移”）。顺河次凹，孢子体荧光光谱面貌约在 R_o 为 0.51%～0.55%时开始发生明显变化，表现出阶段性。在 R_o 为 0.51%～0.55%之前，孢子体荧光光谱呈左偏态单峰，峰形较陡；在 R_o 为 0.51%～0.55%之后，孢子体荧光光谱约在 630～650nm 波长处伴随荧光主峰而出现一个清晰的“次生”小峰，可能指示着液态烃类的生成（Teichmüller *et al*，1977；钟宁宁等，1991）。进一步演化（R_o>0.65%），孢子体荧光光谱迅速“红移”，峰形趋于宽缓，“次生”峰不断扩大，并将逐渐替代原始的荧光主峰，标志着液态烃类大量生成的特征（Teichmüller *et al*，1977；钟宁宁等，1991）。管镇次凹，虽然研究样品 R_o 值为 0.44%～0.63%，孢子体荧光光谱面貌变化较小，但光谱特征同样展示出其低演化的特征。

孢子体荧光参数与埋深的关系见图 4。随着埋深的加大，孢子体最大荧光波长 λ_{max} 和红/绿



编号	井号	层位	埋深 (m)	R_o (%)
1	管 2	Ef_4	843.90	0.44
2	管 2	Ef_4	932.60	0.46
3	铁 1	Ef_4	1283.20	0.51
4	铁 1	Ef_4	1403.50	0.52
5	兴隆 1	Ed_1	1814.00	0.55
6	兴隆 1	Ef_4	2103.50	0.60

图 3　管镇次凹孢子体荧光光谱变化图

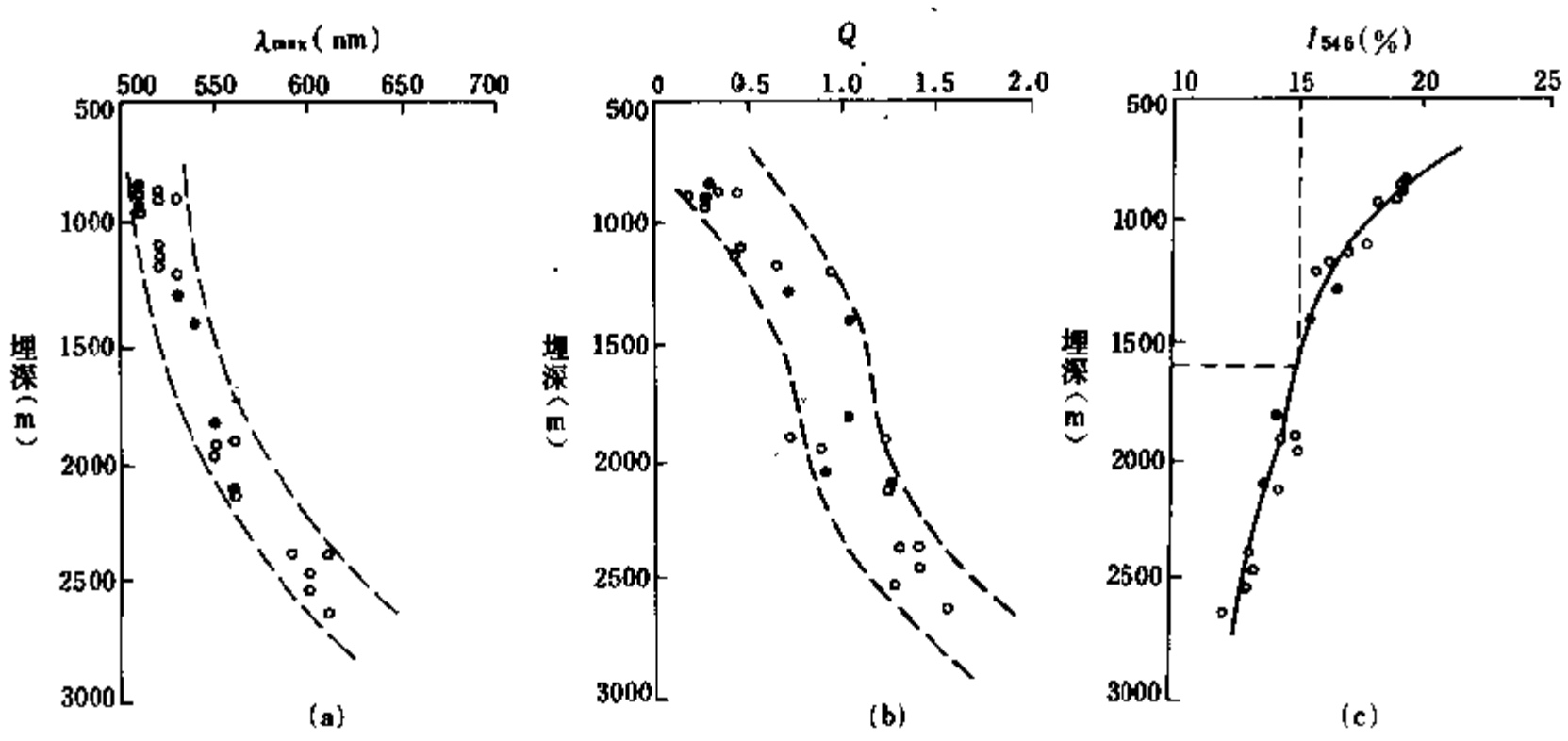
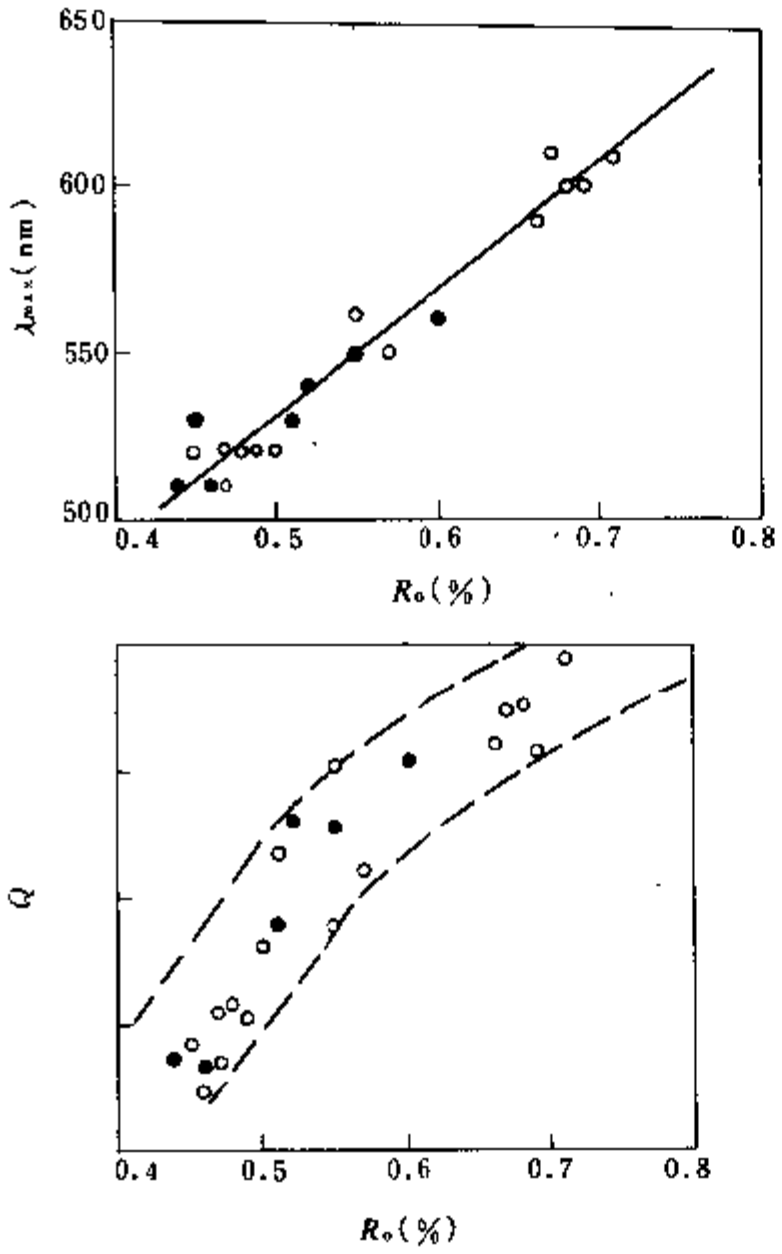


图 4　孢子体荧光参数与埋深的关系图

(图例同图 1)

(a) 最大荧光波长 λ_{max}；(b) 红/绿值 Q；(c) 相对荧光强度 I_{546}

值 Q 不断增加，孢子体荧光强度 I_{546} 反而降低，体现出较好的规律性变化。值得注意的是，这些荧光参数的变化并不平稳，有明显“转折”之处，如红/绿值 Q 大约在埋深 1600m 处（相应 R_o 约 0.53%）呈现“转折”变化，显示出阶段性。

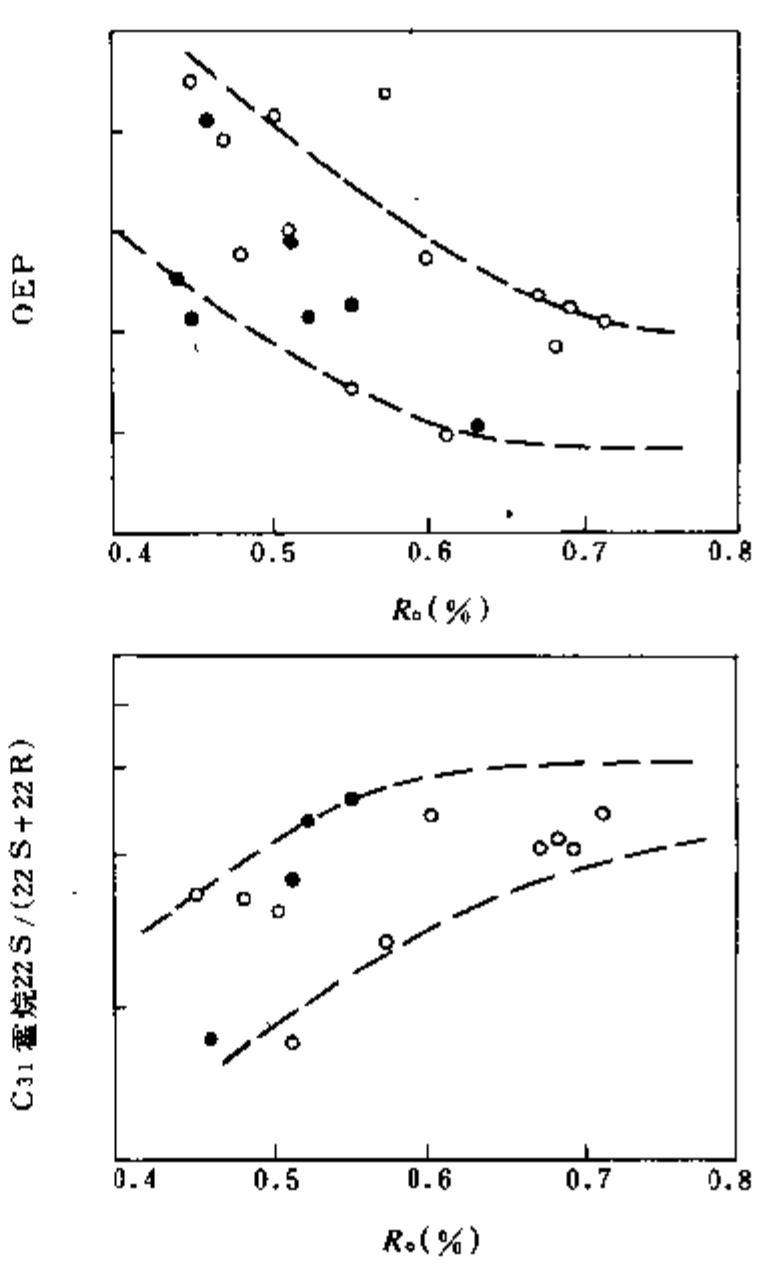


a)

图 5　孢子体荧光参数与 R_o 的关系图

（图例同图 1）

(a) 最大荧光波长 λ_{max}；(b) 红/绿值 Q；(c) 相对荧光强度 I_{546}



b)

图 6　分子地球化学参数与 R_o 的关系图

（图例同图 1）

(a) 正构烷烃 OEP；(b) C_{31} 藿烷 22S/(22S+22R)；(c) C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)

孢子体荧光参数（λ_{max}、Q、I_{546}）均与 R_o 呈现良好的相关关系（图 5），进一步验证了孢子体荧光参数作为烃源岩有机质演化指标的有效性。从图 5 中可见，随有机质演化程度的增加（R_o 值增大），孢子体最大荧光波长 λ_{max} 几乎呈线性增加，R_o=0.44%时约 510nm，至 R_o=0.71%时达到 610nm；红/绿值 Q 变化与 λ_{max} 同步增加，荧光光谱中红光部分的比例不断增加；孢子体相对荧光强度 I_{546} 随 R_o 增加反而减弱。特别值得注意的是，在孢子体 I_{546} 与 R_o 的关系图中，随演化程度的加深，孢子体 I_{546} 呈“先急后缓”的阶段式变化：先是在 R_o 约 0.53%以前，I_{546} 迅速减弱，从 19 左右减弱到 15 左右；至 R_o>0.53%之后、孢子体 I_{546} 缓慢减弱。

3. 可溶有机物分子地球化学参数的演化

可溶有机物的演化同样是烃源岩有机质演化的一个重要方面。一般来说，随着有机质演化程度增加，饱和烃中正构烷烃碳数分布由奇碳优势变化为奇偶均势，藿烷和甾萜烷化合物由生物构型向地质构型转化等，反映这些变化的分子地球化学参数在标志可溶有机物的演化方面具有独特作用，不可能被替代。这可从正构烷烃 OEP、C_{31} 藿烷 22S/(22S−22R)、C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)与 R_o 的关系图（图 6）中得到确证。随着 R_o 的增加，烃源岩演化程度增高，正构烷烃 OEP 逐渐降低，较高的 OEP 值与烃源岩较低的演化程度相对应（图 6a）；随着 R_o 值增加，C_{31} 藿烷 22S/(22S+22R)和 C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)值逐渐增加的演化总趋势仍明显可见，但两者均未达到各自的演化平衡终点（分别为 0.6 和 0.5 左右）（图 6b、c）。上述甾、藿烷异构体比值的演化总趋势与国内外学者的研究成果（Mackenzie *et al.*，1980；Brooks *et al.*，1981；曾宪章等，1989）相一致。

三、洪泽凹陷有机质演化阶段划分

根据干酪根热降解成烃理论（Tissot，*et al.*，1978），有机物质需要演化至跨越某一“门限”才能生成烃类，而进一步演化则有液态烃生成高峰、液态烃“死亡线”和气态烃“死亡线”，有机质演化历程由此一系列阶段构成。显然，这是一种有机质演化阶段与烃类生成阶段统一的模型。但事实上，由于烃源岩（特别是陆相烃源岩）有机质常具有不均一性，有相当复杂的显微组分组成，显微组分化学成分与结构的差别决定了有机质经常不可能有统一的烃类生成始终界线。表 1 列出了陆相烃源岩中常见的几种显微组分的生油演化范围，其中藻类体和孢子体的生油演化范围与常规油气的“液态窗”相一致。

表 1　常见显微组分生油演化范围表

显微组分	共生镜质组反射率 R_o（%）		生油潜力	文献依据
	生油门限	生油高峰		
树脂体	0.35	0.40～0.70	好	Snowdon *et al.*，1982；王铁冠等，1990
木栓质体	0.35	0.35～0.60	好	Khorasani，1991
镜质体	0.45	0.50～1.00	一般	Cook，1986；Powell *et al.*，1991
孢子体	0.55	0.70～0.90	好	Cook，1986；钟宁宁等，1991
角质体	0.50	0.70～0.90	好	Brooks，1970；Cook，1986
藻类体	0.60	0.80～1.10	极好	Tissot *et al.*，1978
壳屑体	取决于碎屑来源组分的性质			

作者认为，烃源岩有机质的演化特征主要取决于有机质组成中占主导地位的组分。演化

阶段应该与这部分有机质化学结构、成分的变化阶段对应。人为划分的演化阶段往往是烃源岩有机质中较有代表性的几种显微组分的平均界限。不同的演化阶段，可能预示着不同的生烃作用机制。

如前所述，洪泽凹陷有机质演化在显微组分和可溶有机物两方面的演化中得到反映。由于每种演化指标仅是有机质演化的一个侧面，对演化条件有不同的“响应”范围，因此，在进行有机质演化阶段划分时需要综合考虑各种演化指标，取长补短。

洪泽凹陷烃源岩有机质演化明显具有阶段性，大约在埋深 1 600m 处（R_o 为 0.53%）有机质性质发生“突变”，例如孢子体光谱图中出现明显的“次生”小峰（图 2），孢子体荧光参数发生“转折”变化等（图 4、5），并恰好与烃源岩中氯仿抽提物含量和烃类转化率的“突变”界限（侯读杰等，1994）不谋而合，可能标志着有机质生烃作用机制转换的开始。毋容置疑，这一“突变”界限便是有机质演化阶段划分的界限，据此将洪泽凹陷烃源岩有机质划分为两个演化阶段表 2，即阶段 I 和阶段 II，两者分界线出现在 R_o=0.53%左右。由于研究样品均未达到阶段 I 的下界，依照常理（Tissot *et al.*，1978；Stach *et al.*，1982），阶段 II 下界应和孢子体荧光完全消失和 R_o=1.30%相当，此时可溶有机物甾、藿烷异构体比值均已达到演化平衡终点。

应当说明的是，由于各演化指标所反映的只不过是有机质演化的一个方面，而有机质各方面的演化并不平衡，故每一演化指标划分有机质演化阶段的界限势必高低错落，不可能整齐划一。上述演化阶段的划分界限实际上是各种演化指标的平均界限（表 2）。洪泽凹陷烃源岩有机质演化阶段的划分是依据显微组分光学参数（镜质体反射率和孢子体荧光参数）为主，可溶有机物分子地球化学参数（如 OEP、C_{31}藿烷 22S/（22S+22R）、C_{29}甾烷 20S/（20S+20R））为辅的原则进行的。

表 2　洪泽凹陷烃源岩有机质演化阶段划分

演化阶段	烃类生成对应阶段	埋藏深度（m）	划分标志						
			镜质体反射率 R_o（%）	孢子体荧光参数			正构烷烃 OEP	C_{31}藿烷 $\frac{22S}{22S+22R}$	C_{29}甾烷 $\frac{20S}{20S+20R}$
				λ_{max}（nm）	Q	I_{546}（%）			
阶段 I	未成熟	850	0.44	510	0.2	19	4.3	0.17	0.06
		1600	0.53	540	~1.0	~15	~2.5	0.35	0.15
阶段 II	成熟						(?)	(?)	(?)
			1.30	荧光消失			~1.0	0.6	0.5

注：(?) ——界限值仅供参考

洪泽凹陷顺河次凹、管镇次凹不同层段烃源岩有机质演化阶段对比见表 3。顺河次凹，戴一段～阜一段各段的演化都在阶段 I～阶段 II 范围内，但相比之下，戴一段埋深较浅，有机质演化阶段主要是阶段 I；阜四段、阜三段和阜二段有机质演化跨越阶段 I～阶段 II；阜一段埋深相对较大，有机质演化以阶段 II 为主。管镇次凹，戴一段和阜四段有机质演化均可达

到阶段Ⅰ和阶段Ⅱ，但戴一段有机质演化多数在阶段Ⅰ之内。上述各层段，无论顺河次凹，还是管镇次凹，均有这样一个共同特点，即在次凹中心部位有机质演化多数达到阶段Ⅰ，而次凹边缘部分或隆起部位有机质演化主要属阶段Ⅰ。

表 3　洪泽凹陷各次凹不同层段有机质演化阶段对比

次　凹	层　段	埋藏深度*（m）	演化阶段
顺河	Ed_1	500～1 900	Ⅰ～Ⅰ，主要是Ⅰ
	Ef_4	850～2 050	Ⅰ～Ⅰ
	Ef_3	900～2 300	Ⅰ～Ⅰ
	Ef_2	1 000～2 650	Ⅰ～Ⅰ
	Ef_1	1 200～>2 650	Ⅰ～Ⅰ，主要是Ⅰ
管镇	Ed_1	400～2 050	Ⅰ～Ⅰ，主要是Ⅰ
	Ef_4	1 000～2 300	Ⅰ～Ⅰ

注：*据现有钻井分层数据统计（截止 1994 年）

四、结　论

（1）从显微组分和可溶有机物两方面，较详细地讨论了洪泽凹陷下第三系烃源岩镜质体反射率、孢子体荧光光性和部分分子地球化学参数的演化特征，揭示出洪泽凹陷烃源岩有机质演化具有明显阶段性。

（2）综合多种演化指标，初步提出了洪泽凹陷烃源岩有机质演化阶段划分方案，以埋深 1600m（R_o 约 0.53%）为界，将洪泽凹陷烃源岩划分为阶段Ⅰ和阶段Ⅱ两个演化阶段，并对顺河次凹、管镇次凹各层段烃源岩的有机质演化阶段作了对比。

主要参考文献

王铁冠、钟宁宁，1990，树脂体成烃的地球化学研究，江汉石油学院学报，12（1），1～8。

侯读杰等，1994，低熟源岩中的五环三萜类分布型式，江汉石油学院学报 16（4），39～45。

钟宁宁等，1991，显微组分荧光性变化——烃源岩有机质热演化的一个重要方面，江汉石油学院学报，13（3），1～6。

曾宪章等，1989，中国陆相原油和生油岩中的生物标志物。兰州：甘肃科学技术出版社。

Brooks，J. *et al*. 1981，高品文译，1987，有机质成熟作用与化石燃料勘探。北京：石油工业出版社。

Brooks，J. D.，1970，The use of coals as indicators of the occurrence of oil and gas. Journal of APEA，10，35～50.

Cook，A. C.，1986，The nature and significance of the organic facies in the Eromanga Basin，Geological Society of Australia SPEC. Publ.，12，203～219.

Cook，A. C.，Struckmeyer，H.，1986，The role of coal as a source rock for oil. In：Second Southeastern Australia oil exploration syposium (ed. by Glemie，R. C.)，419～432.

Khorasani，G. K.，Michelsen，J. K.，1991，Geological and laboratory evidence for early generation of large amounts of liquid hydrocarbons from suberinite and subereous components，Org. Geochem，17 (6)，849～863.

Mackenzie，A. S. *et al*.，1980，Molecular parametes of maturation in the Toarcian shales，Paris Basin，France：I. Changes in the configurations of the acyclic isoprenoid alkanes，steranes and triterpanes. Geochim. Cosmochim. Acta，44，1 709—1 721.

Ottenjann，K. *et al*.，1975，Spectral fluorescence measurement of sporinites in reflected light and their applicability for coalification studies，In：Pétrographic organique et potentiel petrolier (ed. by Alpern，B.)，CNRS，Paris，49～65.

Powell, T. G., Boreham, C. J., Smyth, M. *et al.* 1991. Petroleum source rock assessment in non-marine sequences: Pyreysis and Petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shales. Org. Geochem., 17 (3), 375～394.

Snowdon, L. R., Powell, T. G., 1982. Immaturation oil and condensate-modification of hydrocarbon generation model for terrestrial organic matter, AAPG Bull, 66 (6), 775～788.

Stach, E., Mackowsky, M-th, Teichmüller, M. *et al.*, 1982. Stach's textbook of coal petrology, 3rd revised and enlarged edition. Berlin, Gebrüder Borntraeger.

Teichmüller, M. *et al.*, 1977. Application of fluorescence microscopy in coal petrology and oil exploration, J. Microscopy, 109 (1), 49～73.

Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1978, Petroleum formation and occurence. New York, Spring-verlag.

附录

Ⅰ.实用化合物鉴定表

Ⅰ.1 饱和烃馏分常见化合物的特征碎片

序号	化合物类别	不饱和度	特征碎片离子
1	正构烷烃	0	57，71，85，99…
2	异构烷烃	0	57，M-15，M-43
3	反异构烷烃	0	57，M-29
4	X化合物	0	112，126，140，154…
5	类异戊二烯烷烃	0	113，127，141，155，169，183…
6	正构烯烃	1	69，83，97
7	烷基环己烷	1	82，83，97，111
8	类胡萝卜烷	1，2	69，125
9	萘烷	2	137
10	倍半萜类	2	109，123，194，208，222，236
11	三环二萜	3	109，123，163，191
12	三环萜烷	3	123，191
13	四环二萜	4	191
14	四环萜烷	4	191
15	烷基苯	4	91，92，105，119，133
16	8，17，断藿烷类	4	123
17	5α（H）-甾烷	4	149，149/151>1
18	5β（H）-甾烷	4	151，149/151<1
19	14α（H），17α（H）-甾烷	4	217，217/218>1
20	14β（H），17β（H）-甾烷	4	218，217/218<1
21	13α（H），17β（H）-重排甾烷	4	232，189/259>1
22	13β（H），17α（H）-重排甾烷	4	232，189/259<1
23	4-甲基甾烷	4	231，245，259
24	甲藻甾烷	4	231，98
25	甲基重排甾烷	4	273
26	藿烷（包括脱甲基、甲基）	5	177，191，205
27	开环甾烷	5	219
28	五环王萜烷	5	191
29	单芳双环萜类	5	145，159
30	重排甾烯	5	257，271
31	甾烯	5	108，215，370，384，398
32	螺甾烯	5	206，220，234
33	六环藿烷	6	191
34	单芳三环萜烷	6	131，159，255，227
35	藿烯	6	191，367，381
36	五环三萜烯	6	191，218，243，410
37	O环芳构化断藿烷	7	365
38	C环芳构化单芳甾烷	7	239，253
39	A环芳构化单芳甾烷	7	211
40	邻苯二甲酸脂类污染物		149
41	硅酮污染物		73
42	元素硫（聚硫）		64，128

Ⅰ.2 饱和烃馏分中常见化合物鉴定表

不饱和度	0	1	2	3	4	5	6	7	不饱和度	0	1	2	3	4	5	6	7
C_1	15								C_{26}	365	364	362	360	358	356	354	352
C_2	29								C_{27}	379	378	376	374	372	370	368	366
C_3	43								C_{28}	393	392	390	388	386	384	382	380
C_4	57								C_{29}	407	406	404	402	400	398	396	394
C_5	71								C_{30}	421	420	418	416	414	412	410	408
C_6	85	84	82	80	78				C_{31}	435	434	432	430	428	426	424	422
C_7	99	98	96	94	92	90			C_{32}	449	448	446	444	442	440	438	436
C_8	113	112	110	108	106	104	102		C_{33}	463	462	460	458	456	454	452	450
C_9	127	126	124	122	120	118	116	114	C_{34}	477	476	474	472	470	468	466	464
C_{10}	141	140	138	136	134	132	130	128	C_{35}	491	490	488	486	484	482	480	478
C_{11}	155	154	152	150	148	146	144	142	C_{36}	505	504	502	500	498	496	494	492
C_{12}	169	168	166	164	162	160	158	156	C_{37}	519	518	516	514	512	510	508	506
C_{13}	183	182	180	178	176	174	172	170	C_{38}	533	532	530	528	526	524	522	520
C_{14}	197	196	194	192	190	188	186	184	C_{39}	547	546	544	542	540	538	536	532
C_{15}	211	210	208	206	204	202	200	198	C_{40}	561	560	558	556	554	552	550	548
C_{16}	225	224	222	220	218	216	214	212	C_{41}	575	574	572	570	568	566	564	562
C_{17}	239	238	236	234	232	230	228	226	C_{42}	589	588	586	584	582	580	578	576
C_{18}	253	252	250	248	246	244	242	240	C_{43}	603	602	600	598	596	594	592	590
C_{19}	267	266	264	262	260	258	256	254	C_{44}	617	616	614	612	610	608	606	604
C_{20}	281	280	278	276	274	272	270	268	C_{45}	631	630	628	626	624	622	620	618
C_{21}	295	294	292	290	288	286	284	282	C_{46}	645	644	642	640	638	636	634	632
C_{22}	309	308	306	304	302	300	298	296	C_{47}	659	658	656	654	652	650	648	646
C_{23}	323	322	320	318	316	314	312	310	C_{48}	673	672	670	668	666	664	662	660
C_{24}	337	336	334	332	330	328	326	324	C_{49}	687	686	684	682	680	678	676	674
C_{25}	351	350	348	346	344	342	340	338	C_{50}	701	700	698	696	694	692	690	688

I.3 常见芳烃化合物特征碎片离子

序号	化合物类别	特征碎片离子
1	苯系列	91，92，105，106，119，133
2	苯系列	128，142，156，170，184，198，212
3	联苯系列	154，168，182，196，210，224
4	1，2-二氢化萘系列	154，168，182，196，210，224
5	茚系列	166，180，194，208，222
6	苯基萘系列	204，218，232
7	菲系列	178，192，206，220，234
8	蒽系列	228，242，256，270，284
9	芘、荧蒽系列	202，216，230，244
10	苊、苯并荧蒽和苯并芘	252
11	苝系列	278，292，306，320
12	单芳脱A甾烷	157
13	单芳甾烷	239，253，267
14	双芳甾烷	362，376，390，404
15	三芳甾烷	218，231，245，259
16	单芳三环萜	145，159
17	双芳三环萜	195，209，223，237
18	双芳脱A-三萜烷	207，292
19	三芳脱A-三萜烷	218，231，259，274
20	8，14-断芳构化萜烷	169，187，201
21	单芳五环三萜	145，159，225，239，378，392
22	双芳五环三萜	181，195，209，332，346，360，374
23	三芳五环三萜	257，342，356
24	四芳五环三萜	310，324，338
25	D环芳构，8，14断藿烷	159，365
26	苯并藿烷	191，211+14n
27	氧茚系列	168，182，196，210
28	茚酮系列	180，194，208，222
29	脱羟基维生素E	121，135，149
30	四氢化噻吩、噻烷	87，101，115，129，143，157，171
31	噻吩	97，111，125，139，153，…209
32	苯并噻吩	147，161，175，189
33	二苯并噻吩	184，198，212，226
34	苯并萘噻吩	234，248，262
35	双噻吩	220，221
36	噻吩甾烷	153，154，167，168，182，287，301，341
37	四氢化噻吩甾烷	129，143，331
38	双环含硫萜类	183
39	三环含硫萜类	251
40	四环含硫萜类	319
41	藿烷硫化物	191，369，168+14n
42	噻吩藿烷	191，97，111，287

I.4 芳烃化合物鉴定表

不饱和度	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
可能的化合物类型	苯	单芳双环萜	单芳三环萜	单芳甾萘	联苯、双芳三环萜、单芳五环三萜	茚、双芳甾、双芳萜	双芳五环三萜、三芳三萜，菲	苯基萘、三芳甾、三芳萜	三芳五环三萜	蒽	四芳五环三萜、稠环芳烃	四芳五环三萜、稠环芳烃	五芳五环三萜、稠环芳烃
C_{10}	134	132	130	128									
C_{11}	148	146	144	142									
C_{12}	162	160	158	156	154								
C_{13}	176	174	172	170	168	166	164	162					
C_{14}	190	188	186	184	182	180	178	176					
C_{15}	204	202	200	198	196	194	192	190					
C_{16}	218	216	214	212	210	208	206	204	202				
C_{17}	232	230	228	226	224	222	220	218	216				
C_{18}	246	244	242	240	238	236	234	232	230	228			
C_{19}	260	258	256	254	252	250	248	246	244	242	240	238	
C_{20}	274	272	270	268	266	264	262	260	258	256	254	252	
C_{21}	288	286	284	282	280	278	276	274	272	270	268	250	248
C_{22}	302	300	298	296	294	292	290	288	286	284	282	280	278
C_{23}	316	314	312	310	308	306	304	302	300	298	296	294	292
C_{24}	330	328	326	324	322	320	318	316	314	312	310	308	306
C_{25}	344	342	340	338	336	334	332	330	328	326	324	322	320
C_{26}	358	356	354	352	350	348	346	344	342	340	338	336	334
C_{27}	372	370	368	366	364	362	360	358	356	354	352	350	348
C_{28}	386	384	382	380	378	376	374	372	370	368	366	364	362
C_{29}	400	398	396	394	392	390	388	386	384	382	380	378	376
C_{30}	414	412	410	408	406	404	402	400	398	396	394	392	390
C_{31}	428	426	424	422	420	418	416	414	412	410	408	406	404
C_{32}	442	440	438	436	434	432	430	428	426	424	422	420	418
C_{33}	456	454	452	450	448	446	444	442	440	438	436	434	432
C_{34}	470	468	466	464	462	460	458	456	454	452	450	448	446

Ⅱ. 烃源岩显微组分中英文对照分类表

本书		ICCP(1984)		曾使用的相同或相似含意的术语		成因 (Origin)	生油气潜力 (Oil & gas Potential)
显微组分 (Maceral)		显微组分 (Maceral)		有机物质/碎屑 (Organic Matter/Debris)	干酪根成分 (Kerogen Composition)		
镜质组 (Vitrinite)	结构镜质体(Telinite) 无结构镜质体(Collinite) 镜屑体(Vitrodetrinite)	镜质组 (Vitrinite)	结构镜质体(Telinite) 无结构镜质体(Collinite) 团块镜质体(Corpocollinite) 碎屑镜质体(Vitrodetrinite)	结构凝胶体(Teligelinite) 凝胶体(Gelinite) 碎屑体(Detrinite)	木质 (Woody)	高等植物木质纤维组织凝胶化作用产物 (Gelification products of ligin or cellulose tissue from high plants)	一般 (Fair)
惰性组 (Inertinite)	丝质体(Fusinite) 半丝质体(Semifusinite) 粗粒体(Macrinite) 菌类体(Sclerotinite) 微粒体(Micrinite) 惰屑体(Inertodetrinite)	惰性组 (Inertinite)	丝质体(Fusinite) 半丝质体(Semifusinite) 粗粒体(Macrinite) 菌类体(Sclerotinite) 微粒体(Micrinite) 碎屑惰性体(Inertodetrinite)	无定形体(Amorphinite)C 真菌(Fungi)	煤质 (Coaly)	高等植物木质纤维组织丝炭化作用产物 (Fusinitization products of ligin or cellulose tissue from high plants)	差 (Poor)
壳质组 (Exinite)	孢子体(Sporinite) 树脂体(Resinite) 角质体(Cutinite) 木栓质体(Suberinite) 荧光质体(Fluorinite) 渗出沥青体(Exsudatinite) 壳屑体(Liptodetrinite)	稳定组(Liptinite)或壳质组(Exinite)	孢子体(Sporinite) 树脂体(Resinite) 角质体(Cutinite) 木栓质体(Suberinite) 渗出沥青体(Exsudatinite) 碎屑稳定体(Liptodetrinite)	孢子和花粉(Spores & Pollens) 树脂(Resins) 角质层(Cutins) 木栓(Suberins) 运移沥青(Migrabitumen) 次生树脂体(Secondary Resinite)	草本 (Herbaceous)	高等植物类脂分泌物和外壳物质,以及成烃次生物质 (Lipid Secretion and outer cell walls subtance from high plants, and their secondary matter of hydrocarbon generation)	好 (Good)
腐泥组 (Sapropelinite)	藻类体(Alginite) 沥青质体(Bituminite)		藻类体(Alginite) 沥青质体(Bituminite)	藻(Algae)、微藻(Microscopic Algae) 无定形体(Amorphinite) B 腐泥质体(Sapropelinite)	藻质和无定形 (Algal & Amorphous)	低等水生生物及其降解产物 (Algal bodies, bacteria and their degradation products)	很好 (Very Good)
	矿物沥青基质(Mineral-bituminous groundmass)	矿物沥青基质(Mineral-bituminous groundmass)		基质沥青质体(Matrix bituminite) 荧光基质(Fluorescent groundmass)		有机-无机混合基质(The mixed groundmass of Organic matter and mineral)	多变(Variable)

APPROACH TO TERRESTRIAL PETROIEUM GEOCHEMISTRY

Hou Dujie　Wang Tieguan *et al.*

Abstract

Part I　Immature and Low Mature Oil Resource

1. Hou Dujie, Wang Tieguan; Preliminary study of immature and low mature oil system

Immature and low mature oil resource is an important resource in China. Based on several years work on this domain, the source rock evaluation, oil generation mechanism, oil migration and characteristics of oil reservoir in immature and low mature oil system have been analysed and studied. The evaluation standard must be properly changed to adapt for special situation because only parts of hydrocarbons are released in the low mature state. The low mature source rock include fresh water lake sediments, limnetic sediments, brackish-saline deposit. They can early generate hydrocarbons by many kinds of source (resinite, suberinite, *Botryococcus*, Coccolithaceae, microbe improving organic matter, sulphur-rich macrogeomolecules etc.). The expulsion of low mature oils is still drived by the pressure difference of source rock and reservoir and is characterised by the favourable expulsion and shorter migration distances. The low mature oil expulsion show that the immature and low mature oil acculmulate at the inherited synsedimentary trap which is near the source rock region and has reservoir of greatly-improved porosities and permeabilities.

2. Hou Dujie, Wang Tieguan: Immature-low mature oil in continental deposit in China: A review

A review with lots of references of immature to low mature petroleum in continental deposits esp. in Tertiary basins in eastern China. The oil types include heavy oil, waxy oil, normal oil, light oil etc. Because of their low thermal evolution characteristics, there are numbers of biomarker in the immature and low mature oils in their total hydrocarbon fractions. The C_{29} sterane 20S/(20S + 20R) maturity index are often $< 0.4 : 1$. The organic petrology and petroleum geochemistry studies showed that early oil-generating macerals may include resinite, suberinite, and some kinds of algaes (*Botryococcus*, Coccolithaceae etc.). The low mature oil generation mechanism was disscussed here in. The statistics indicated that the immature and low mature oil is one kind of important resource in China.

3. Hou Dujie, Wang Tieguan, Zhong Ningning, Huang Guanghui, Zhang Linye, Chen ZhiLin: The oil generation mechanism of immature and low mature oils——Hydrocarbons generation of sulfur-rich geomacromolecular organic matter at the early stages

This paper mainly focus on the study of hydrocarbons generation of sulphur-rich geomacromolecular organic matter in the brackish-saline deposit based on the typical analysis of oils and source rocks in Dezhou sag, Bohai Gulf basin and Jianghan basin in the east region

of China. The sulphur-rich geomacromolecular organic matter exist in the blackish-saline deposits system, there are higher concentration of organic sulphur compounds and higher content of NSO and asphaltene fraction in oils and source rocks of that, The kerogen has higher S/C and the main source input is still dominated by algae and microbe source. The study of evolution of nonhydrocarbon, relationship between the richness of organic sulphur aromatic compounds and soluble organic matter transformation ratio and relationship between C/S of kerogen and A/C of the same source rock etc. disclose that the existence of sulfur in organic matter play an important role in the early generation of hydrocarbons, The model built by the actual source rock also show that the early generation of sulfur-rich macromolecular organic matter in the range of R_o=0.2%~0.6%. The main oil peak occurs at the stages of R_o =0.35%~0.4%.

4. Hou Dujie, Wang Tieguan, Li Xianqing, Zhang Chuanlin: Biomarker assemblage of immature oils in Hongze sag, Subei basin, east of China

Biomarker assemblage of Hongze oils show that the hydrocarbons constitution can provide very useful and accurate informations about precursor, origin and sedimentary environment of the immature oils. The oils have typical biomarker assemblage of hrackish-saline environment for example Pr/Ph <1, high concentration of gammacerane relative higher amounts of 4-methyl C_{29} sterane ($C_{29}>C_{28}$, C_{30}), identification of C_{26} sterane and dinosterane etc. Through Hongze sag is near provenance and has higher plant source input, the microbes (algae and bacteria) in brackish-saline environment are still the most important precursor of the immature oils. The predominace of nC_{22}, nC_{23} n-alkanes and distributions of isoalkanes, antiisoalkanes, X compounds, long chain isoprenoids alkylbenzene series, dinosterane etc. verified this kind of assumption, Meanwhile, existence of C_{30} UCT (unconfirmed triterpane) also indicate that there are some special organism related to the immature oils formation. Some other geochemical characteristics of the oils also disscussed herein.

Part Ⅱ Thermal simulation Experiment

5. Hou Dujie, Wang Peirong, Lin Renzi, Li Shengjie: Light hydrocarbons in pyrolysis gas of Maoming oil shale and its thermal evolution significance

In this paper, light hydrocarbons of pyrolysis gas are studied by laboratory simulation of Maoming oil shale. The study shows that the light hydrocarbons of pyrolysis gas are similar to the light hydrocarbons from subsurface sediments in constitution. With increasing thermal evolution level, the content of methane gradually increases and the content of isoalkanes decreases relative to the content of n-alkanes. In higher maturity, n-alkanes occur $nC_7>nC_6>nC_5\approx nC_4$. This represents characteristics of light hydrocarbons which are generated from rich-hydrogen source rocks. In addition, the indexes such as iC_4/nC_4, iC_5/nC_5 are discussed herein as well.

6. Hou Dujie, Wang Peirong, Lin Renzi: A study of the composition and thermal evolution of organic matters in source rocks

The molecular composition and thermal evolution characteristics of organic matters in shale, oil shale and coal are studied by using a thermal simulation method. It is indicated by the results that, the molecular composition of organic matters varies greatly and the distribution patterns of sterane and terpane are different from one source rock to another, however the maturity makes the difference of distributive paterns of sterane and terpane smaller. It is found that the type of organic matters gives larger effect on R_o value of high maturity samples, and the type and content of minerals have direct effect on isomer ratio of sterane and terpane. Due to these factors, the maturity of simulated samples of Huangxian brown coal and Maoming oil shale is similar, the R_o value of Huangxian brown coal is greatler than that of Maoming oil shale and the isomer ratio of sterane and terpane in Maoming oil shale is higher than that of Huangxian brown coal.

7. Hou Dujie, Lin Renzi, Wang Peirong: Simulation experimental study of hydrocarbon expulsion from source rocks

Based on a series of thermal simulating experiments carried out for the Huangxian lignites and the Maoming oil shales and their products data analysis, some knowledge is concluded in this paper:

1) The nC_{21}^{-}/nC_{22}^{+} ratio of the expulsive hydrocarbon is higher than that of the residual hydrocarbon. The $\beta\alpha/\alpha\beta$ ratio for sterane, terpane differ greetly, especialy for C_{27} sterane/C_{29} sterane and C_{29} terpane, C_{30} terpane. Expulsion of naphthalenes, dighenyles, fluorenes with low molecular weight is in preference to that of other polycyclicaromatics. Heavier aromatics such as pyrenes, chrysenes and fluoranthenes are difficult to migrate.

2)Comparison between the remaining hydrocarbon and the expulsive hydrocarbon during different temprature stages shows that their differences decrease with the increasing expulsion of the hydrocarbon.

Part Ⅲ Biomarkers in Saturate fraction

8. Hou Dujie, Wang Tieguan: Dinosteranes in terrestrial deposits and crude oils

In the study of tertiary low mature lacustrine crude oils and source rocks, authors have defected relatively high abundance of dinosterane in both the Dezhou sag, Linqing Depression and the Hongze sag, Subei basin. Results show that dinosteranes can be considered as a good indictor for dinoflagellates source input and the distribution of dinosteranes may be used as useful biomarker for oil correlation. Two possibilities have been postulated for dinosteranes in terrestrial deposit. First, dinoflagellate in brackish-saline lacustrine environment may also produce the precursor of dinosterane because of their similar ecosystem. Second, the Tertiay transgression may he responsible for this kind of situation.

9. Hou Dujie, Wang Peirong, Lin Renzi, Li Shengjie: Distribution of some diterpenoid hydrocarbons in Huangxian lignite and their thermal evolution

It is found that there is a high concentration of isopimarane and phyllocladane in Huangxian brown coal. It is possible that a certain diagenetic transformation precursor of

coal (possibly dacrydium) causes such a distribution. In a lab experiment, as the temperature rises, the simulation concentration of diterpenoid hydrocarbons decrease greatly, especially at a level of 300℃ and the relative percentages of norpimarane decreases with maturity. The percentages of isopimarane and 4β (H)-19-norisopimarane change vary little in the whole thermal evolution process (low-medium maturation). This study also shows that index of 16α (H)-phyllocladane/16β (H)-phyllocladane has a good correlation with index of 8α (H)-labdane/8β (H)-lahdane, the two indexs are all very sensitive in the neighbourhood of petroleum generation threshold. The application of diterpenoid hydrocarbon in the areas of material sources of hydrocarbons as well as their maturation have also been analysed herein.

10. Hou Dujie, Wang Tieguan, Huang Guanghui, Wang Peirong: Distribution patterns of pentacyclic triterpenoid hydrocarbons in source rocks

Four kinds of typical distribution patterns of pentacyclic triterpenoid hydrocarbons have been found in the studies of source rocks. Type A has higher content for pentacyclic triterpene. The characteristics of type B is in high amounts of 17α (H). 21β(H)-30-homohopane. Type C has relatively high content of diahopane and neohopane series. There are C_{30}-unconfirmed triterpand (UCT2) and relatively high content of C_{35} hopane in type D. The distribution patterns of pentacyclic triterpane are varied with the infulences of biological sources, sedimentary-diagenetic environment and thermal maturity etc. Therefore, they can provide useful geochemical information about source rocks. Based on geochemical characteristics of source rocks, it is postulated that type B and C in source rocks are mainly related with suboxic-anoxic environment, and that type D may indicate the reducing to anoxic environment, especially C_{30} UCT2 compound may be related to some specific biological sources in saline environment. Type A is mainly related to the diagentic stage of source rocks. The unidentified pentacyclic triterpene and hop-17 (21) -ene series are dominantly low mature samples. They converted to neohop-13 (18) -ene with maturity increasing. The total hopene content begins to decrease in R_o0.5%maturity level. The precursors and thermal evolution of some triterpenoid hydrocarbons have also been disscussed.

11. Hou Dujie, Wang Tieguan, Huang Guanhui, Zhong Ningning: Branched alkanes in source rocks of Banqiao sag, Huanghua depression, east of China

The relatively high abundance of branched alkanes have been detected in the source rock of Banqiao region, near Tianjing city. The compounds include iso-alkanes, anteiso-alkanes, isoprenoid hydrocarbons. Totaly 61 branched alkane have been analysed and the retention idexs of them are given in text. Base on the distribution of alkanes, authors proposed that iso-alkane and anteiso-alkanes may have many origin. The improving high plants and bacteria may be one of main precursor. The X compounds seems to relate to the microbe source. The abundance of X compounds is controled by sedimentary-diagentic environment of source rocks.

Part Ⅳ Aromatic Hydrocarbons

12. Hou Dujie, Zhang Chuanglin, Li Xianqing, Wang Tieguan: Aromatic Hydrocarbons

study in brackish-saline deposit

Hongze sag can be divided into three region. The source rocks of Funing formation (Ef_4) in Guanzhen region and Shunhe region are respectively dominated by brackish and saline environment. This study mainly focus on the distribution of aromatic hydrocarbon based on the analysis of aromatic hydrocarbon in Hongze sag. Result show that the deposit is characterized by the high abundance of 2-methyl-2- (4, 8, 12-trimethyltridecyl) chromans (MTTC) and sulfur aromatic hydrocarbons. The distribution of MTTC is mainly dominated by α-MTTC and characterised by relatively high content of γ-MTTC and δ-MTTC in saline source rocks. In aromatic fraction of brackish source rocks, there are high concentration of aromatic steranes which indicated the higher algae production in this system, The amounts of high plants biomarker which include 8, 14-seco-aromatic terpane, De-A-aromatic terpane, cadalene, retene etc. have also been detected because the system is semi-closed and closed deposit system (shorter provenance). The long-chain alkylnaphthalenes are found and discussed in the text.

13. Wang Peirong, Hou Dujie, Lin Renzi: Aromatic hydrocarbons composition and thermal evolution characteristics of extracts of lignite from Huangxian

Using GC/MS analytical techniques, the authors have detected a total of 65 different aromatic terpenoids in Huangxian lignite and its thermally simulated samples. These compounds are very good biomarkers and can be used to access the source materials for hydrocarbon fractions. From the comparison of 3 simulated samples differing in thermal evolutionary level in conjunction with qualitative and quantitative analysis data from the 600 C pyrolysis GC/MS experiment, the relative content and thermal evolution level of aromatic terpenoids and other aromatic hydrocarbons such as benzene series, maphthalene series and phenanthrene series are studied and discussed.

14. Hou Dujie: Preliminary identification of biphenyl series, dibenzofwran series, 1, 2-dihydroacenaphthylene series in fossil fuels and sediments

The hydrocarbons which have molecular weight $154+14n$ ($n=0\sim5$) often exist in aromatic fraction. The compounds include biphenyl, dibenzofuran, 1, 2-dihydroacenaphthylene series and their alkyl derivers often coelute in mass chromatogram. It is very difficult to identify them in a complex situration. This study mainly rely on the compounds distribution, mass spectrum characters etc. for a preliminary identification. The potential application in geology-geochemistry area has also been discussed.

Part V Insoluble Organic Matter

15. Li Xianqing, Hou Dujie, Wang Tieguan, Zhang Chuanlin: The study on maceral compositions and hydrocarbon-generating macerals in source rocks of Hongze sag

By using whole rock analytical method in organic petrology, a detailed study on maceral compositions and hydrocarbon-generating macerals of low tertiary source rocks (mainly Funing formation) has been carried out. The analysis show that they are rich sapropelinite, poor

inertinite in source rocks. The microbe source and high plants input make up the main maceral feature. It is suggested that alginite and sporinite are the major macerals for hydrocarbon generation. In addition, the unequal distribution in content and composition of maceral of source rocks is discussed.

16. Hou Dujie, Tian Shiyun: A study of relationship between kerogen parameters and the validity in the classification of kerogen by multi-variate statistical analysis

This paper deals with the study of kerogen parameters by means of *R*-*Q* mode factor analysis and cluster analysis, and the result shows that this is an effective method to classify kerogen by factor analysis. Kerogen parameters: H/C, O/C, rock I_H and kerogen IR $1460cm^{-1}/1600cm^{-1}$ are more effective than parameters: kerogen $\delta^{13}C$, rock S_2/S_3, I_o. These indexes are useful especially in distinguishing Ⅰ, Ⅱ kerogen. Though the validity of the classification of kerogen $\delta^{13}C$ is not very good, yet it is of some significance in distingushing Ⅲ kerogen. The authors have also analysed and discussed relationship between these parameters and have selected some economic and valid parameters for the classification of kerogen.

17. Li Xianqing, Hou Dujie, Wang Tieguan, Zhang Chuanlin: The feature and stage of organic matter evolution in source rocks of Hongze sag

The characteristics of organic matter evolution has been discussed in detail base on vitrinite reflectane, fluorescence alternation of sporinite and molecalar geochemical parameters of soluble organic matter. It is revealed that the evolution of organic matter in Hongze sag has obvious stage. Through the comprehensive analysis, the authors propose that the evolution stage of organic matter is classified into stage Ⅰ and stage Ⅱ, which has boundary $R_o = 0.53\%$.

[Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ]
书名＝陆相油气地球化学研究
作者＝
页数＝１４７
ＳＳ号＝０
出版日期＝
Ｖｓｓ号＝８５５０６０９７

封面
书名
版权
前言
目录
正文