济阳坳陷湖相烃源岩有机质化学组成特征及其石油地质意义

张林晔① 宋一涛① 王广利①③ 黄第藩②

(①胜利油田有限公司地质科学研究院, 东营 257015; ②中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; ③中国石油大学教育部油气成藏机理重点实验室, 北京 102249. E-mail: zhanglye@slof.com)

摘要 文中选择了在中国东部具典型意义的陆相断陷盆地济阳坳陷下第三系不同沉积环境的 4 个未成熟烃源岩, 分别采用氯仿、甲醇-丙酮-氯仿三元试剂和 CS_2/NMP 超强混合溶剂对烃源岩中有机质的结合方式进行了研究. 结果表明, 不同沉积环境形成的烃源岩中有机质结合方式和组成特征有较大差别. 咸水-半咸水环境下的沙四段烃源岩约有 79%的有机质以非共价键的结合方式分布, 表明沙四上亚段源岩中的有机质并非严格意义上的干酪根, 而具有可溶有机质的性质. 这种形式结合的有机质转化生烃所需要的温度较低, 这是东营凹陷的未熟-低熟油主要来自咸水-半咸水环境沙四上亚段烃源岩的根本原因. 微咸-淡水环境沉积的沙三段烃源岩有机质则以共价键的结合方式为主, 约占 70%, 这就决定了沙三段烃源岩以干酪根晚期热降解为主, 不易形成未熟-低熟油. 对三种有机溶剂相继抽提后的固体残余物进行生烃热模拟, 获得的氯仿抽提物与三种有机溶剂抽提物做对比发现, 奇偶优势(OEP)主要是可溶有机质的特征, 植烷主要以非共价键的缔合方式存在于可溶有机质中, 这与未熟-低熟油特征相吻合.

关键词 超强混合溶剂 非共价键 湖相烃源岩 可溶有机质 未熟-低熟石油

济阳坳陷是中国陆相盆地发现未熟-低熟油最早的地区. 自 1982 年史继扬[1]报道了济阳坳陷义 18 井的低熟油后, 相继在东营凹陷的南斜坡、沾化凹陷的孤南洼陷、车镇凹陷的套尔河、大王庄、大王北等地区发现了未熟-低熟油藏. 未熟-低熟油藏的形成受哪些地质因素控制? 怎样更科学地预测这类油藏的资源前景?是地球化学工作者一直关注的问题[2~6]. 黄第藩[7]在对我国未成熟石油成因进行研究时发现, 可溶有机质对未熟-低熟油的形成做出了贡献, 而这些可溶有机质并非来自干酪根. 张林晔[8]曾用物理模拟的方法研究过济阳坳陷未熟-低熟油的形成机制问题, 认为可溶有机质是形成未熟-低熟油的主要贡献者. 王培荣[9]对江汉盆地的研究表明, 在膏盐环境中, 可溶有机质对未熟-低熟油形成的贡献达 79%. 近年来, 国外学者将超强混合溶剂(二硫化碳/N-甲基-2-吡咯烷酮; CS_2/NMP)应用于煤的物理化学结构的研究中[10]. 郭绍辉等[11]参考该方法对我国四个不同凹陷的 11 个低熟烃源岩, 2 个油页岩及 4 个低阶煤的可溶有机质含量及物理化学结构进行了研究. 结果表明, CS_2/NMP混合溶剂在不破坏有机质化学结构的情况下对低熟烃源岩有很强的抽提能力, 是氯仿抽出量的 2~9 倍, 最高可达 700 mg/g以上. 根据该实验结果, 郭绍辉、秦匡宗提出了沉积有机质化学共价键和非共价键的复合结构概念模型. 由于非共价键 缔合结构的分解比共价键要容易得多, 以非共价键缔合组成的有机质越多, 越有利于未熟-低熟油的形成.

郭绍辉等对沉积有机质结构组成的新认识修正补充了有关传统干酪根结构及其对生油机理的理解, 促使我们对各种沉积有机质生烃机理进行新的思考. 济阳坳陷是中国重要的含油气盆地, 已进行了 40 多年勘探, 对它的资源前景做出客观的评价, 对中国东部的油气勘探具有普遍指导意义. 对沉积有机质本身内在组成与结构的研究, 有助于我们从本质上认识油气生成的规律, 提出评价油气生成潜力的更为科学的方法. 本研究在前人工作的基础上, 选择济阳坳陷下第三系不同沉积环境的未成熟烃源岩, 利用 CS_2/NMP 超强混合溶剂抽提法研究烃源岩中有机质的结合方式和化学组成特征, 以及不同沉积环境烃源岩有机质的组成与结构的差别对油气勘探的意义.

1 样品与方法

1.1 样品

济阳坳陷位于渤海湾盆地南缘, 是在华北地台

基础上发育起来的中、新生代断陷盆地. 始新世早期湖盆进入断坳阶段, 构造运动相对稳定, 湖盆持续下沉, 气候温暖湿润, 有多条河流水系注入湖泊, 带来大量营养物质, 湖生生物大量生长繁盛, 发育了$Es_4^{上}$, $Es_3^{下}$, $Es_3^{中}$, Es_1 等主要烃源岩层系[12]. 岩石学、古生物学、元素地球化学以及有机地球化学等研究表明[13~15], 几套源岩层的沉积环境明显不同. Es_4 上为咸水-半咸水沉积, 沟鞭藻德弗蓝藻属*Deflandrea*、钙质超微化石、有孔虫和鱼类的属种等都与咸化环境密切相关, Sr/Ba为 1.94, 伽玛蜡烷指数 0.81~1.28; Es_3 为微咸水-淡水沉积, 所产化石以淡水类型为主, Sr/Ba为 0.76, 伽玛蜡烷不发育; Es_1 为半咸水沉积, 与咸化环境有关的颗石藻、某些鱼类和疑源类等再度繁盛, Sr/Ba > 1, 伽玛蜡烷指数 0.43~1.42. 本研究所用样品采自济阳坳陷下第三系广泛分布的不同沉积环境的烃源岩[15](表 1). 镇参 1 井($Es_4^{上}$)为咸水-半咸水沉积沙四段烃源岩的代表, 岩性以灰褐色钙质页岩为主; 钟参 1 井($Es_3^{下}$)为微咸水-淡水沉积沙三段下部烃源岩的代表, 岩石组合以灰褐色油页岩及深灰色页岩为主; 钟参 1 井($Es_3^{中}$)为微咸-淡水沉积沙三段中部烃源岩的代表, 其岩石组合以灰色、深灰色巨厚层块状泥岩为主; 车 501 井为半咸水沉积沙一段烃源岩的代表, 岩性以含颗石藻灰色页岩为主. 镜下观察发现, Es_4 上、Es_3 下、Es_1 等三套烃源岩页理均十分发育, 有机质以富集状态存在, Es_3 中页理不发育, 有机质以分散状态存在. 镜质组反射率R_o和分子地球化学参数表明所有样品有机质均处于未成熟演化阶段(见表 1, 2): R_o%在 0.26~0.42 之间, C_{29} 甾烷异构化参数 20S/(20S+20R)为 0.08~0.21, C_{31} 藿烷差向异构体和C_{30} 藿烷βα/(βα+αβ)远未达到平衡点[16]. 热模拟烃产率结果表明[12], 在未成熟阶段, 可溶有机质含量主要取决于古沉积环境而成熟度的影响不是最重要的(图 1).

1.2　方法

(1) 超强混合溶剂抽提. 用作实验的未成熟烃源岩样品粉碎至<60 目, 采用氯仿、甲醇-丙酮-氯仿三元混合溶剂在索氏抽提器中先后进行抽提, 分别获得氯仿沥青“ A ”(简称 A)和三元试剂抽提物. 采用此法(即相继抽提法)所获得的三元试剂抽提物与氯仿抽提物之和简称 B, B 的量与采用三元试剂对岩样进行直接抽提(即直接抽提法)的抽出量十分接近, 抽提过的固体岩样再用 HCl 和 HF 进行处理, 除去大部分无机矿物并得到相对富集有机质的样品. 将此样品再用郭绍辉(2000)等的 CS_2/NMP 超强溶剂超声波抽提法进行抽提. 采用超声波的目的是在室温下通过超声搅拌以加速抽提速度, 提高抽提效率, 超声波频率为 33 kHZ, 功率为 30 W, 抽提 5~7 次, 每次持续 15 min. 由于超声波抽提是在室温及一定频率下进行, 因此不会破坏有机质中的共价键. 郭绍辉还对正丁醚、丁基戊基醚、苯酚、苯甲酸甲酯等 10 种模型化合物进行了 CS_2/NMP 超声抽提, 结果表明超强混合溶剂与有机质之间不会发生化学反应.

将超声波抽提得到的 CS_2/NMP 抽提液加稀 HCl 进行酸化、沉淀、过滤、萃取、干燥等操作, 最后得到 CS_2/NMP 超强混合溶剂抽提出的有机质. 未成熟烃源岩经氯仿、三元试剂及 CS_2/NMP 超强混合溶剂相继抽提所得的三种抽提物之和简称为 C. 对岩样酸处理后采用 CS_2/NMP 超强混合溶剂进行直接抽提的抽出量与 C 十分接近.

表 1　样品的基本有机地球化学特征

编号	井名	层位	井深/m	有机碳/%	氯仿“A”/%	腐泥组含量/%	干酪根类型 a)	R_o/%	岩性
1	镇参 1	$Es_4^{上}$	1144.00	3.15	1.01	99.0	Ⅰ	0.26	灰褐色页岩
2	钟参 1	$Es_3^{下}$	2199.00~2201.00	3.42	0.30	98.7	Ⅰ	0.42	深灰色页岩
3	钟参 1	$Es_3^{中}$	2008.00	1.95	0.08	72.3	$Ⅱ_1$	0.42	深灰色泥岩
4	车 501	Es_1	1687.30~1687.50	9.08	1.09	98.0	Ⅰ	0.30	灰色页岩

a) 荧光显微镜下显微组分鉴定结果

表 2　样品的分子地球化学特征

编号	井名	Ts/Tm	C_{29} 甾烷 20S/(20S+20R)	C_{30} 藿烷 βα/(βα+αβ)	C_{31} 藿烷 22S/(22S+22R)	伽玛蜡烷 /C_{30} 藿烷	C_{35}/C_{33} 藿烷
1	镇参 1	/	0.16	0.17	0.24	1.28	1.06
2	钟参 1	0.26	0.08	0.12	0.39	0.06	0.68
3	钟参 1	0.50	0.11	0.21	0.27	0.12	/
4	车 501	0.10	0.21	0.14	0.29	1.42	0.80

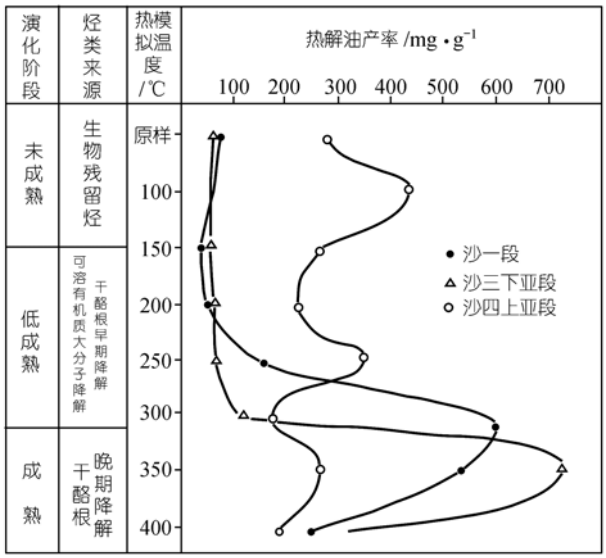


图 1 未成熟烃源岩热模拟烃产率对比图

(2) 抽提残余物的生烃热模拟. 将经过氯仿、三元试剂及 CS_2/NMP 超强混合溶剂相继抽提过的岩样固体残余物用丙酮反复洗涤, 除去 NMP 溶剂, 干燥后用真空封管法进行热模拟, 将样品装入特制玻璃管内抽至真空后封管, 置于高温炉内 325℃下加热 48 h, 冷却后开管用氯仿抽提热模拟样品, 得到氯仿抽提物, 简称 D.

2 有机溶剂抽提物的抽出量

2.1 抽提物的抽出量

采用氯仿的索氏抽提、甲醇-丙酮-氯仿三元混合溶剂的索氏抽提及 CS_2/NMP 超强溶剂的超声波抽提等方法对镇参 1 井等 4 个未熟烃源岩进行抽提, 结果见表 3. 可以看出不同类型的有机溶剂抽出量差别较大. CS_2/NMP 混合溶剂的抽出量最高, 三元混合溶剂的抽出量次之, 氯仿的抽出量最低, CS_2/NMP 混合溶剂的抽出量是氯仿抽出量的 2.5~10 倍. 抽出量最高的是镇参 1 井, 抽出量高达 786.63 mg/g.

若将未成熟烃源岩有机质的抽出量以每克岩石的抽出量为计量标准, 则可得出岩样的不同有机溶剂抽提物百分含量. 从表 4 中可以看出, 采用同一种有机溶剂抽提时, 沙一段的车 501 井及沙四上亚段的镇参 1 井各种抽提物百分含量最高, 其中抽提物 C 的含量分别为 2.91%和 2.48%. 其次为钟参 1 井($ES_3^{下}$), 抽提物 C 的含量为 1.28%. 沙三中段的钟参 1 井各种抽提物的含量均为最低, 抽提物 C 的含量只有 0.87%. 车 501 井的 CS_2/NMP 超强混合溶剂每克有机碳抽出量(320.90 mg/gTOC)虽然大大低于镇参 1 井(786.63 mg/gTOC), 但其百分含量却略高于镇参 1 井, 是钟参 1 井($ES_3^{中}$)的 3.4 倍, 可见未成熟烃源岩的有机溶剂抽出量不仅与溶剂强度有关, 还与烃源岩的有机质含量和性质有关. 此外, 将 4 个未成熟烃源岩样品同一有机溶剂抽提物含量进行对比, 发现它们与沉积环境有关, 4 个样品沉积环境盐度的排序是沙四上亚段>沙一段>沙三下亚段>沙三中亚段, 而同一有机溶剂抽提物百分含量也以沙四上段及沙一段样品较高, 沙三下段及沙三中段样品较低.

据郭绍辉等的研究, 有机溶剂抽提过程主要是通过溶剂来破坏有机质的非共价键缔合结构, 将相对分子质量较小的组分溶解出来, 其中包括了溶剂对有机质的溶胀、可溶有机组分的扩散等物理过程. 本研究中镇参 1 井可溶有机质的抽出量高达 786.63 mg/gTOC, 即可溶有机质约占总有机质含量的 79%, 这表明在未成熟烃源岩有机质中非共价键缔合结构超过了共价键对有机质结构的贡献, 因此该类烃源岩由可溶有机质提供的未熟-低熟油气是主要的. 在车 501 井未成熟烃源岩有机质中, 虽然非共价键缔合结构未超过共价键结构, 但由于总有机质含量高, 其可溶有机质含量也很高, 因此可溶有机质对油气的早期生成也有重要贡献.

表 3 未成熟烃源岩的不同有机溶剂抽出量比较 a)

编号	井名	层位	抽出量/mg · g^{-1} TOC			B/A	C/A
			A	B	C		
1	镇参 1	$Es_4^{上}$	320.06	499.50	786.63	1.56	2.46
2	钟参 1	$Es_3^{下}$	87.46	118.83	375.02	1.36	4.29
3	钟参 1	$Es_3^{中}$	41.49	113.85	443.58	2.74	10.69
4	车 501	Es_1	119.66	171.37	320.90	1.43	2.68

a) 以每克有机碳的抽出量为计量标准

2.2 固体残余物的热解有机质含量

4 个未成熟烃源岩的氯仿、三元试剂及 CS_2/NMP 超强混合溶剂相继抽提残余物经 325℃, 48 h 热模拟后, 再用氯仿抽提, 可得到氯仿抽提物 D, 即热解可溶有机质, 这类可溶有机质是不溶有机质干酪根的热降解产物. 固体抽余物的模拟实验表明, 4 个未成熟烃源岩样品经三种不同有机溶剂抽提后的残留有机质, 氯仿抽提物的百分含量差别较大, 其含量范围为 0.27%~3.80%(表 3). 车 501 井含量最高, 为 3.80%, 镇参 1 井次之, 钟参 1 井($Es_3^{中}$)的热解有机质含量最低, 仅为 0.27%.

从表 5 可看出, 镇参 1 井的总有机质产率(即可溶有机质 C 与热解有机质 D 以每克有机碳计算的抽出量)最高, 可达 1072.47 mg/gTOC, 说明此类烃源岩的有机质绝大部分可被直接抽提和热解后抽提出来, 有机质 C 和 D 均可对油气生成做出贡献, 因此镇参 1 井未成熟烃源岩有很高的生油潜量. 车 501 井的总有机质产率虽低于镇参 1 井, 为 739.50 mg/gTOC, 但总可溶有机质百分含量却高达 6.72%, 是镇参 1 井总有机质百分含量的 2.0 倍及 1.4 倍, 因此也有很高的生油潜量. 而钟参 1 井($Es_3^{中}$)的总有机质产率为 582.96 mg/gTOC, 总有机质百分含量为 1.14%, 是车 501 井总有机质百分含量的 1/5, 是镇参 1 井总有机质百分含量的 3/10, 因此生油潜量远低于车 501 井及镇参 1 井未成熟烃源岩.

3 抽提物的族组成

对 4 个未成熟烃源岩的三种不同有机溶剂抽提物及热解有机质 D 进行了族组分分离及百分百含量测定, 测定结果于表 5. 4 个样品的氯仿抽提物 A 具有低总烃含量、高非烃含量的未成熟演化特征, 其中埋深 1144.00m、R_o 为 0.26%的镇参 1 井样品总烃含量最低, 为 12.25%, 钟参 1 井($Es_3^{下}$)、钟参 1 井($Es_3^{中}$)总烃含量也只有 28.10%和 25.38%. 4 个样品的非烃含量都较高, 为 61.95%~76.21%, 但沥青质含量变化较大, 沙四上段的镇参 1 井沥青质含量高达 21.32%, 沙一段的车 501 井沥青质含量只有 1.74%. 钟参 1 井($Es_3^{下}$)、钟参 1 井($Es_3^{中}$)的沥青质含量居中, 分别为 9.95%, 4.91%. 沥青质含量的差别可能主要反映了生烃母质的差异.

将 A, B 和 C 三种抽提物的族组成进行比较, 发现抽提物 B 和 C 的族组成特征与 A 差别较大, 抽提物 B 和 C 的总烃含量更低. 进一步分析烷烃和芳烃的变化(表 6 和图 2~5), 发现烷烃的含量随着有机溶剂强度的增加, 先下降后上升, 即 A>B<C, 而芳烃的含量 A>B>C. 这表明可溶有机质中部分烷烃比芳烃具有更强的非共价键结合力.

抽提物 A, B 和 C 的非烃、沥青质含量具有明显的变化规律. 非烃含量随着溶剂强度的增加逐渐减

表 4　未成熟烃源岩的有机溶剂抽提物百分含量 a)

编号	井名	层位	有机碳/%	抽提物含量/%			
				A	B	C	D
1	镇参 1	$Es_4^{上}$	3.15	1.01	1.57	2.48	0.90
2	钟参 1	$Es_3^{下}$	3.42	0.30	0.41	1.28	0.46
3	钟参 1	$Es_3^{中}$	1.95	0.08	0.22	0.87	0.27
4	车 501	Es_1	9.08	1.09	1.56	2.91	3.80

a) 以每克岩石的抽出量为计量标准

表 5　未成熟烃源岩的有机质含量及产率

井名	可溶有机质(C)		热解有机质(D)		总有机质(C+D)	
	含量/%[a)]	产率[b)]/mg · g^{-1}TOC	含量/%	产率/mg · g^{-1}TOC	含量/%	产率/mg · g^{-1}TOC
镇参 1	2.48	786.63	0.90	285.84	3.38	1072.47
钟参 1($Es_3^{下}$)	1.28	375.02	0.46	134.74	1.74	509.76
钟参 1($Es_3^{中}$)	0.87	443.58	0.27	139.38	1.14	582.96
车 501	2.91	320.90	3.80	418.60	6.72	739.50

a) 以每克岩石的抽出量为计量标准; b) 以每克有机碳的抽出量为计量标准

表 6 未成熟烃源岩的各种有机溶剂抽提物族组成

井名	抽提物名称	抽提物族组成/%				总烃/%
		烷烃	芳烃	非烃	沥青质	
镇参 1	A	4.21	8.04	66.43	21.32	12.25
	B	1.91	0.76	24.25	73.08	2.67
	C	1.46	0.73	12.53	85.28	2.19
	D	8.73	20.77	45.61	24.89	29.50
钟参 1 ($Es_3^{下}$)	A	20.51	7.59	61.95	9.95	28.10
	B	1.65	1.21	34.10	63.04	2.86
	C	3.77	2.47	25.21	68.55	6.24
	D	15.57	16.98	50.63	16.82	32.55
钟参 1 ($Es_3^{中}$)	A	16.75	8.63	69.71	4.91	25.38
	B	2.42	1.81	24.47	71.30	4.23
	C	4.45	0.50	14.23	80.82	4.95
	D	20.83	16.41	51.17	11.59	37.24
车 501	A	12.88	9.17	76.21	1.74	22.05
	B	0.70	0.48	41.50	57.32	1.18
	C	4.25	0.44	30.30	65.01	4.69
	D	10.36	23.56	42.51	23.57	33.92

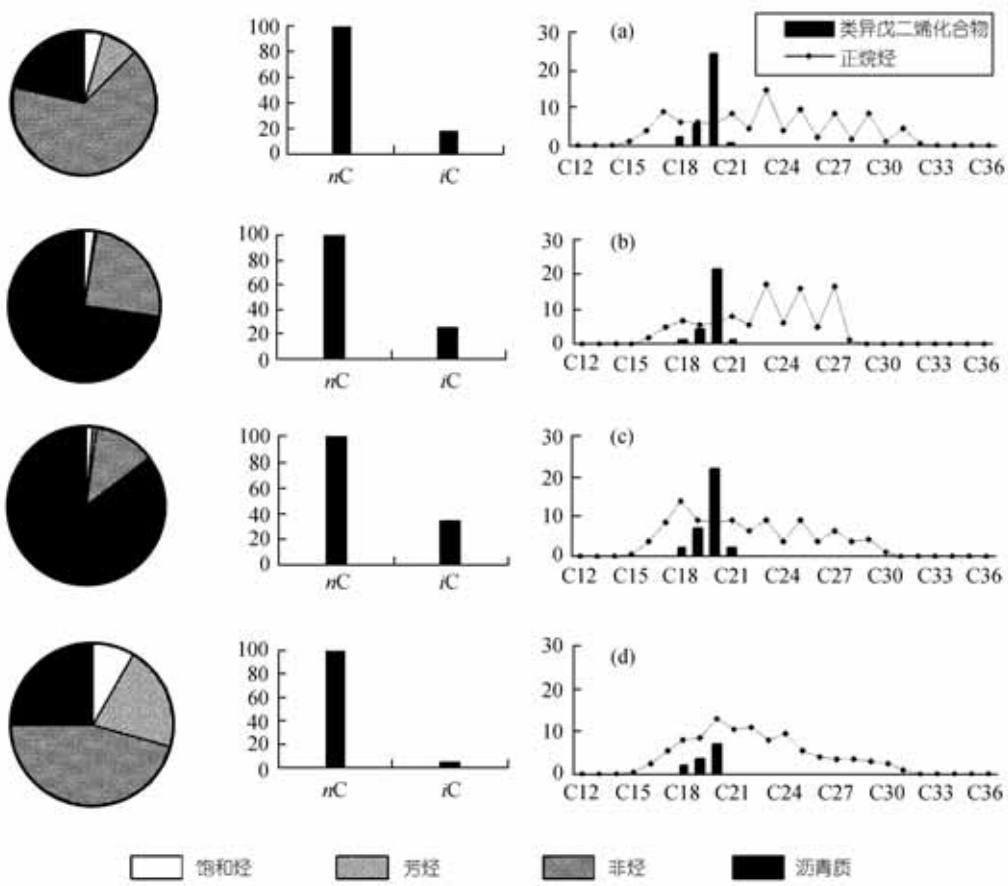


图 2 镇参 1 井 A~D 四种抽提物的地球化学参数变化规律图

少，而沥青质含量逐渐增加. 抽提物 A 中非烃的含量高达 61.95%~76.21%，这表明大部分非烃化合物具有较弱的非共价键结合力. 而沥青质具有较强的非共价键结合力，需极性溶剂 B 及超强混合溶剂 C 才能抽

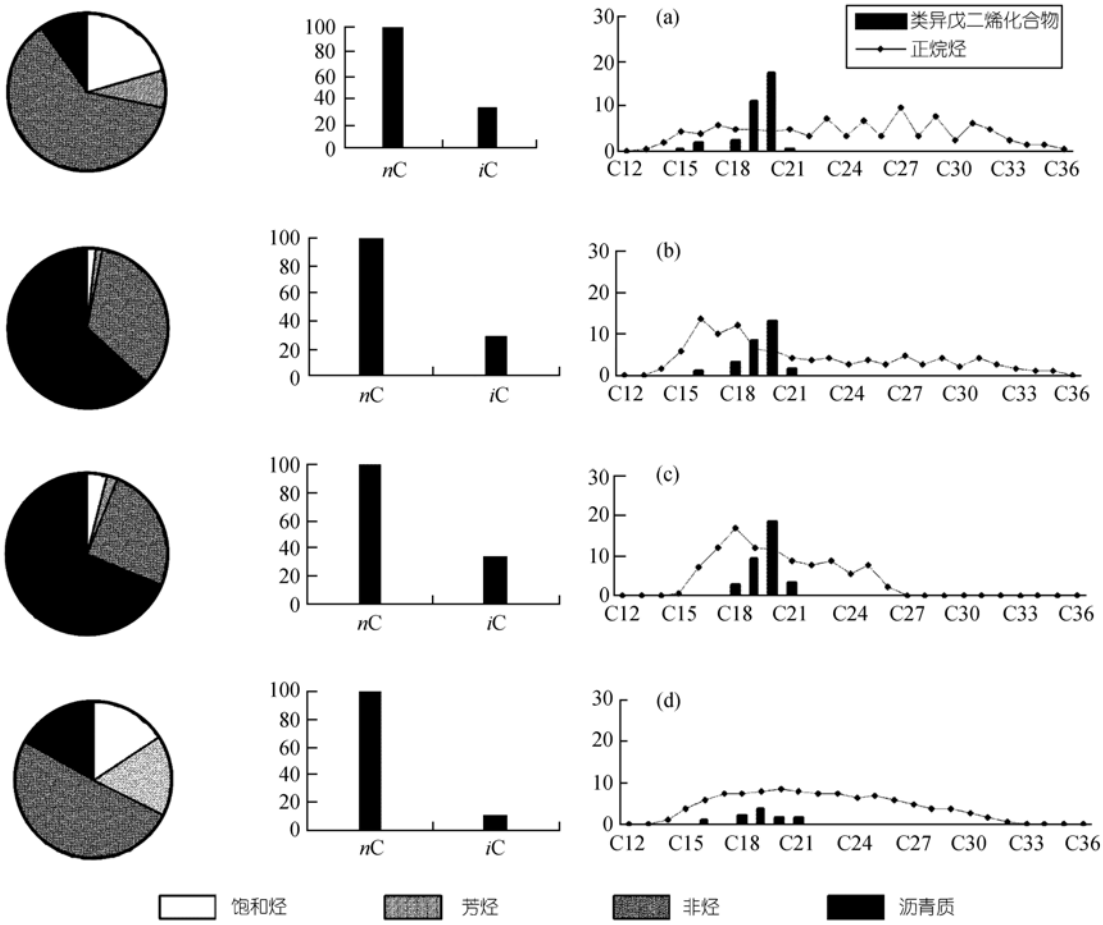


图 3 钟参 1 井(Es3 下)A~D 四种抽提物的地球化学参数变化规律图

出这部分有机大分子化合物.

A, B 和 C 三种抽提物族组成的特征体现了可溶有机质分子间非共价键结合强度的变化. 可溶有机质中沥青质大分子向烃类转化的过程中, 非烃化合物是重要的中间产物.

热解有机质 D 的族组成特征与抽提物 A, B 和 C 不同, 其总烃含量较高(29.50%~37.24%), 非烃含量范围在 42.51%~51.17%, 高于抽提物 B 和 C. 但沥青质含量范围在 11.59%~49.48%, 高于抽提物 A 而低于抽提物 B 和 C. 上述族组成特征表明, 经三种有机溶剂相继抽提过的残余有机质热解后仍然产生较多的烃类, 从而证实残余不溶有机质也有较高的生烃潜量.

4 抽提物饱和烃馏分的组成特征

对 4 个未成熟烃源岩的三种有机溶剂抽提物及固体热解产物的氯仿抽提物进行了饱和烃色谱分析, 结果见表 7 和图 6~9. 可以看出, 正构烷烃是饱和烃馏分中含量最丰富的一个化合物系列. 4 个样品的抽提物 A 正构烷烃碳数分布范围有一定的差别, 咸水-半咸水环境的镇参 1 井($Es_4^{上}$)和车 501 井(Es_1)正构烷烃的碳数分布分别为 C_{12}~C_{32} 和 C_{12}~C_{31}, 而微咸-淡水环境的钟参 1 井($Es_3^{下}$, $Es_3^{中}$)的碳数分布为 C_{13}~C_{33} 和 C_{12}~C_{36}, 后者具有更宽的碳数分布. 主峰碳的分布也有一定差别, 发育颗石藻富集层的车 501 主峰碳为 C_{18}, $\Sigma C21^-/\Sigma C22^+$为 1.03, 为前高单峰型, 表明颗石藻的发育对低碳数正构烷烃的形成做出了较大的贡献. 淡水环境的钟参 1 井($Es_3^{下}$, $Es_3^{中}$)主峰碳均为 C_{23}, 咸化环境的镇参 1 主峰碳也为 C_{23}, 但后者 $\Sigma C21^-/\Sigma C22^+$高于前者. 微咸-淡水环境中较宽的正烷烃碳数分布和丰富的高碳数正构烷烃可能来自高

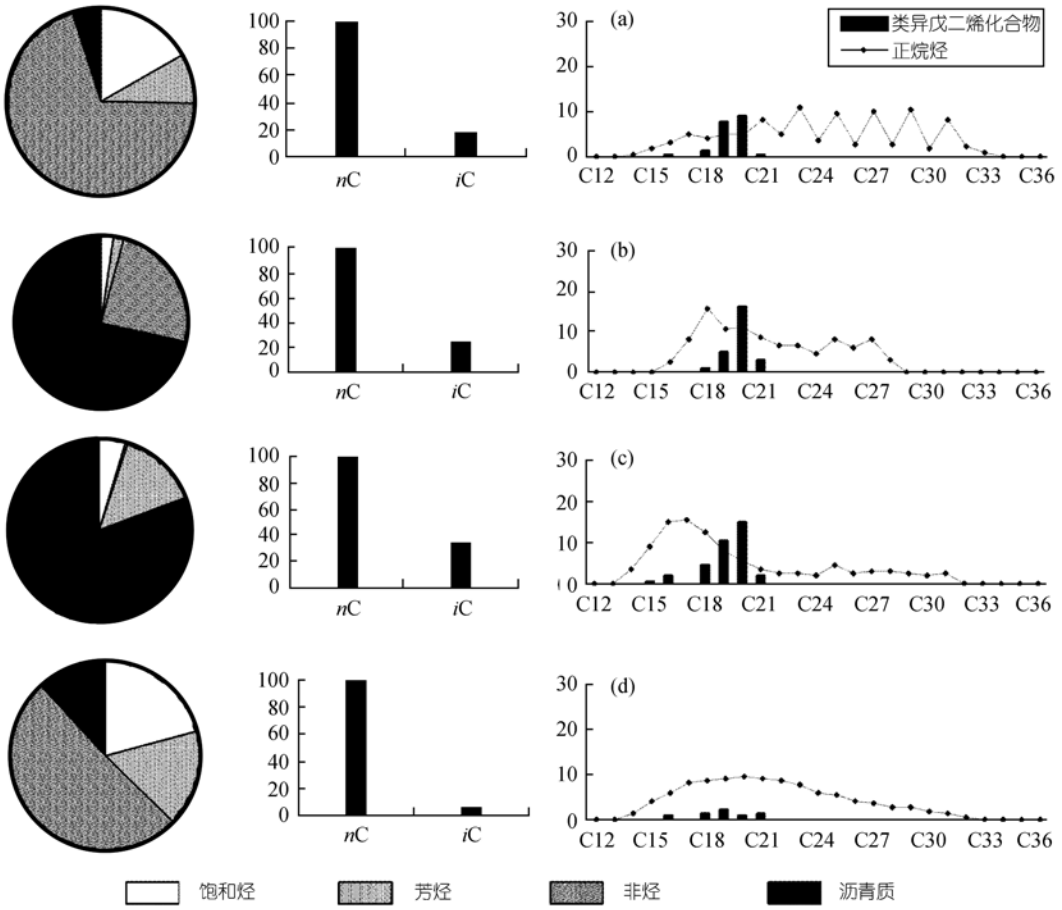


图 4 钟参 1 井(Es3 中)A~D 四种抽提物的地球化学参数变化规律图

等植物的贡献，也可能指示了藻类属种的变化.

4 个样品的抽提物 A 均具有较高的 OEP，为 1.70~3.47，表明有机质成熟度较低. 4 个样品的 Pr/Ph 也存在明显的差异，咸化环境的镇参 1 井和车 501 井 Pr/Ph 较低，分别为 0.22 和 0.35，而淡水环境的两块样品分别为 0.64 和 0.85.

分别比较 4 个样品的 A, B, C 和 D 抽提物饱和烃馏分的组成，具有如下特征: B, C 和 D 抽提物与 A 相比，碳数分布均变窄，主峰碳前移. 这一现象表明，对于同一种烃源岩而言，各种非共价键的结合强度是不一样的. 随着演化程度的提高，由于结合程度较高的非共价键及干酪根中共价键的破坏，所产生的正构烷烃的分布将发生较大变化. 其变化方向为碳数分布变窄，主峰碳前移. OEP 值在 A~D 四种抽提物中呈降低趋势，表明奇偶优势主要是可溶有机质的特征，抽提物 D 即干酪根基本不具奇偶优势. 这与笔者用物理模拟实验方法研究所得出的结论是一致的(张林晔，1999). iC_{14}~iC_{21} 类异戊二烯化合物总量在 A~D 四种抽提物中具有明显的变化(图 2~5). 该类化合物主要分布在 A, B 和 C 抽提物中，含量 20%左右. 但在 D 抽提物中多数样品低于 10%. 进一步的分析发现，各化合物虽然在 D 抽提物中均有一定程度的降低，但植烷降低的最明显. 植烷在 A, B 和 C 抽提物中的含量远远大于 D 抽提物中含量. 这一现象表明，植烷的形成途径可能与其它类异戊二烯化合物有一定的差别; 同时，大多数植烷没有进入干酪根的结构，它主要以非共价键的缔合方式存在于可溶有机质中. 据此推断，同一沉积环境的烃源岩在可溶有机质降解阶段生成的油气与干酪根热降解阶段生成油气的类异戊二烯化合物尤其是植烷的含量和分布会有较大的差别. 烃源岩演化程度越高，类异戊二烯化合物总量越低. 由于植烷与其它类异戊二烯化合物相比更多的存在于可溶有机质中，因此，随着成熟度增加，Pr/Ph 也会升高.

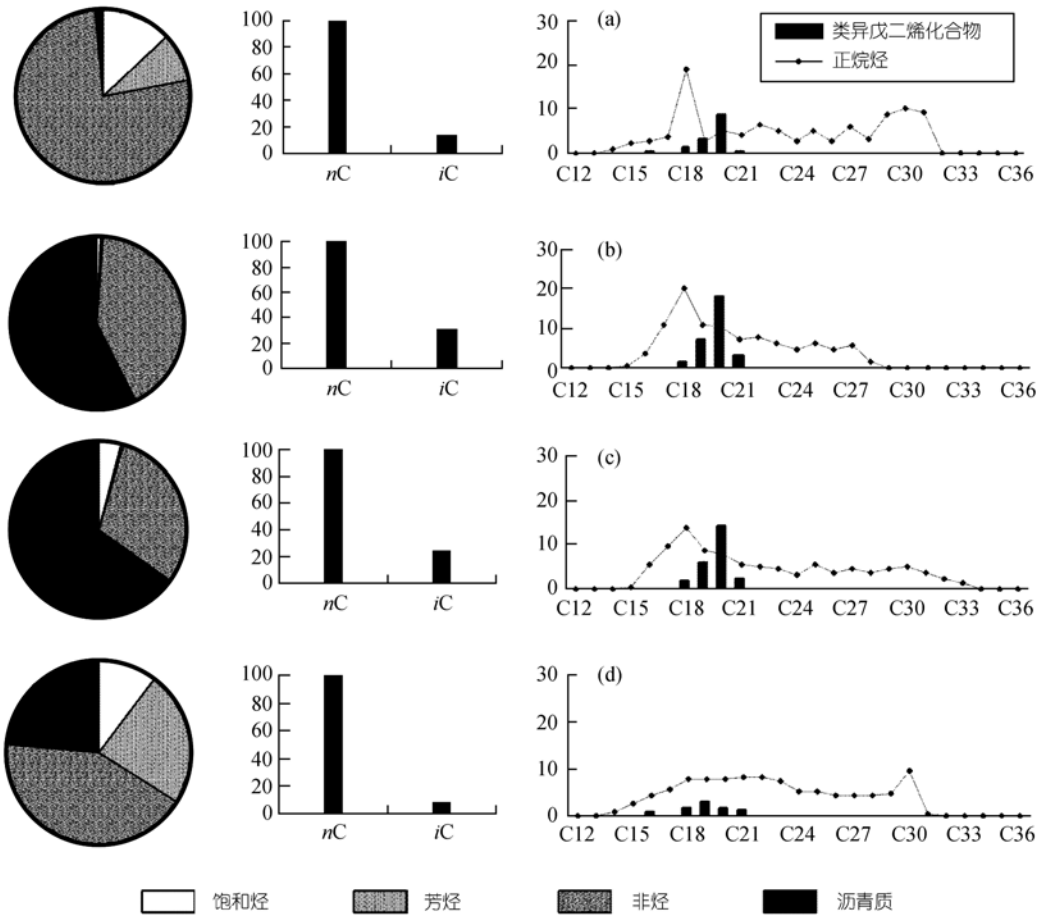


图 5　车 501 井 A~D 四种抽提物的地球化学参数变化规律图

表 7　未熟烃源岩的有机溶剂抽提物饱和烃气相色谱参数

井名	抽提物名称	碳数范围	Pr/nC_{17}	Ph/nC_{18}	Pr/Ph	OEP	主峰碳	$\Sigma C_{21}^{-}/\Sigma C_{22}^{+}$
镇参 1	A	C_{14}~C_{32}	0.59	3.99	0.22	3.47	C_{23}	0.67
	B	C_{16}~C_{28}	0.84	3.29	0.20	2.92	C_{23}	0.50
	C	C_{15}~C_{30}	0.85	1.49	0.33	2.26	C_{18}	1.19
	D	C_{15}~C_{31}	0.68	0.81	0.48	0.81	C_{20}	0.99
钟参 1 ($Es_3^{下}$)	A	C_{12}~C_{36}	1.95	3.58	0.64	2.65	C_{27}	0.54
	B	C_{14}~C_{35}	0.87	1.18	0.63	1.62	C_{16}	1.50
	C	C_{15}~C_{26}	0.80	1.16	0.47	–	C_{18}	2.17
	D	C_{13}~C_{32}	0.51	0.26	1.89	1.11	C_{20}	1.00
钟参 1 ($Es_3^{中}$)	A	C_{14}~C_{33}	1.57	2.27	0.85	2.91	C_{23}	0.59
	B	C_{16}~C_{28}	0.64	1.04	0.31	1.51	C_{18}	1.31
	C	C_{13}~C_{31}	0.68	1.23	0.67	1.84	C_{17}	2.98
	D	C_{13}~C_{32}	0.27	0.10	2.42	1.11	C_{20}	1.29
车 501	A	C_{12}~C_{31}	0.82	0.46	0.35	1.70	C_{18}	1.03
	B	C_{15}~C_{28}	0.69	0.89	0.41	1.36	C_{18}	1.74
	C	C_{15}~C_{32}	0.64	1.00	0.43	1.56	C_{18}	1.18
	D	C_{13}~C_{31}	0.55	0.22	1.73	1.19	C_{22}	0.84

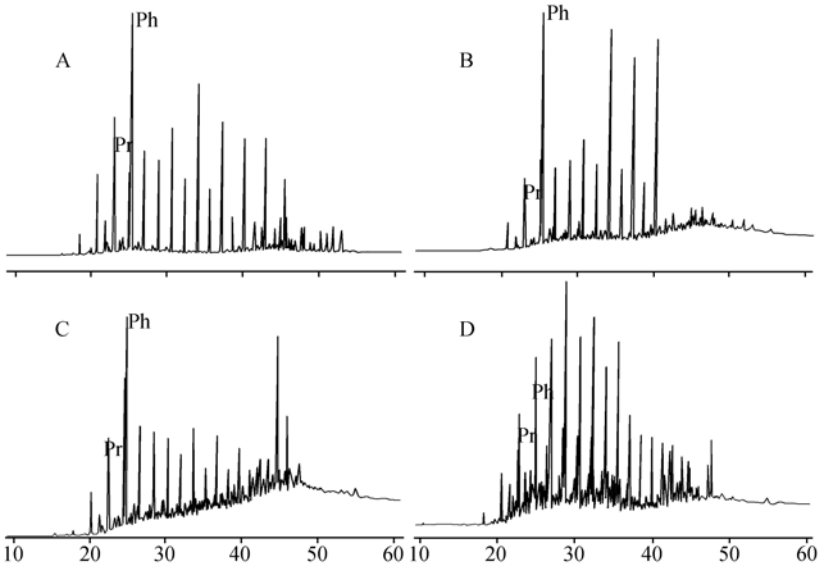


图 6 镇参 1 井 A~D 四种抽提物的饱和烃色谱图

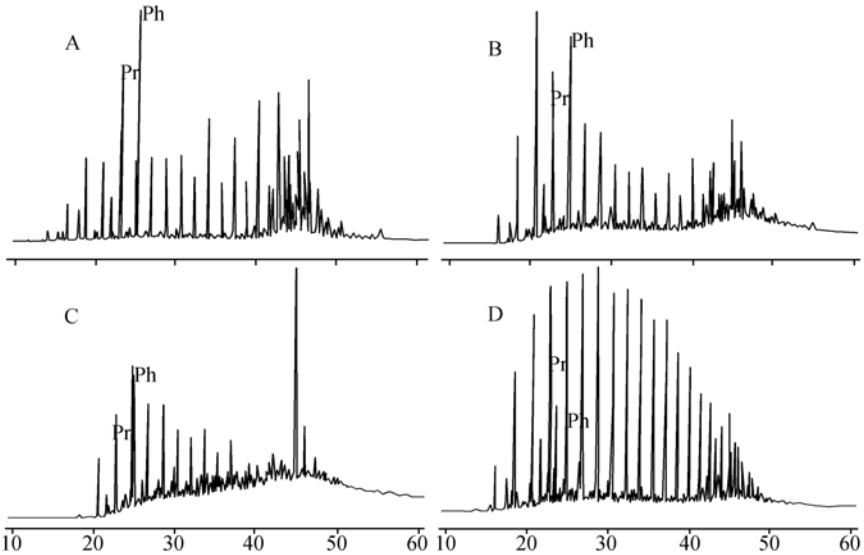


图 7 钟参 1 井(Es3 下)A~D 四种抽提物的饱和烃色谱图

5 结论

(ⅰ) 采用氯仿、甲醇-丙酮-氯仿三元试剂及 CS_2/NMP 超强混合溶剂对济阳坳陷不同沉积环境的 4 个未成熟烃源岩进行抽提，抽提物的总量(以每克有机碳的抽提物量为计算标准)为 320.9~786.63 mg/gTOC. 咸水环境的沙四段烃源岩抽出量最高，约 79%的有机质可被抽提出来，而半咸水环境的沙一段和淡水环境的沙三段烃源岩抽出量约占总有机质的 32%~44%. 也就是说，不同沉积环境的烃源岩中有机质的结合方式有较大差别. 咸水环境的沙四段烃源岩有机质主要以非共价键的方式分布，而半咸水环境的沙一段烃源岩和淡水环境的沙三段烃源岩中的有机质以共价键的结合方式为主.

(ⅱ) 以每克岩石的抽出物量为计算标准，未成熟烃源岩的有机溶剂总抽提物量百分含量为 0.87%~2.91%，该含量与烃源岩沉积环境有关. 4 个样品沉积水体的盐度排序是沙四上亚段>沙一段>沙三下亚段>沙三中亚段，而有机溶剂总抽提物百分含量也以沙

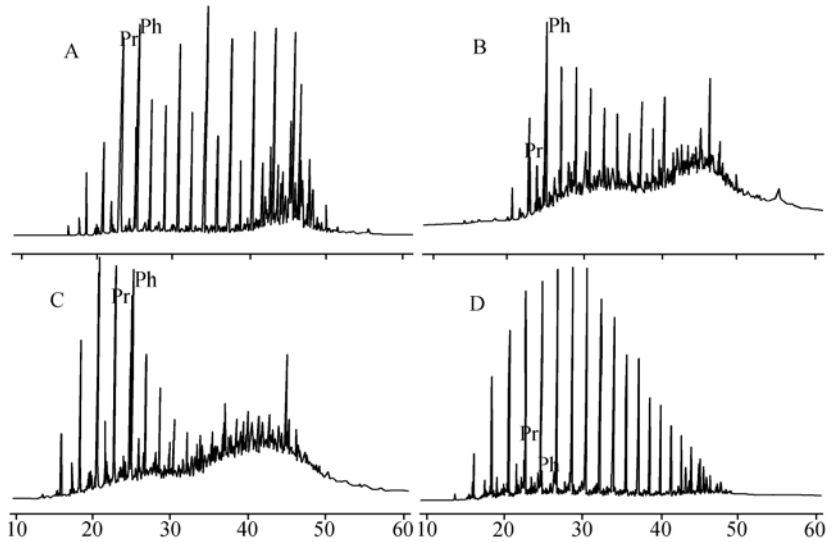


图 8 钟参 1 井(Es3 中)A~D 四种抽提物的饱和烃色谱图

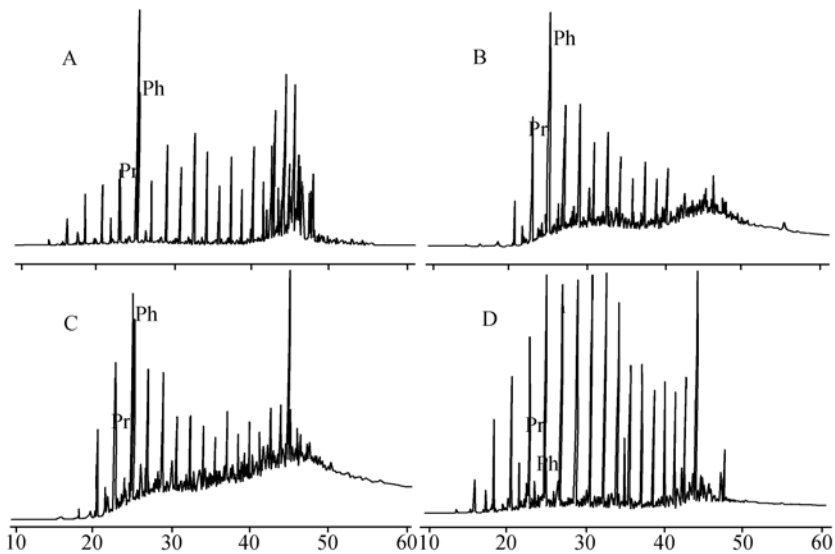


图 9 车 501 井 A~D 四种抽提物的饱和烃色谱图

四上亚段和沙一段样品较高，沙三下亚段及沙三中亚段样品较低.

(iii) 不同烃源岩的三种有机试剂抽提物和抽提后的固体残余物热模拟抽提物的族组成，正构烷烃、类异戊二烯烃都存在差别，三种有机试剂抽提物的差别表明不同强度有机溶剂对各种非共价键的破坏能力不同，而三种试剂抽提物与固体残余物热解抽提物的差别则主要反映了以非共价键结合的可溶有机质与共价键结合的不可溶有机质化学组成的差异.

(iv) 不同沉积环境烃源岩的 4 种抽提物的对比表明，奇偶优势主要是可溶有机质的特征，干酪根低温热解产物的 OEP 值接近 1. 各类异戊二烯化合物在可溶有机质中的含量明显高于在干酪根中的含量. 植烷主要以非共价键的缔合方式存在于可溶有机质中，干酪根中含量较低. 据此推断，同一沉积环境的烃源岩在可溶有机质降解阶段与干酪根降解阶段生成油气的类异戊二烯化合物含量和 Pr/Ph 会有较大的差别，这种差别有助于烃源岩排烃阶段的划分.

综合上述实验结果，作为典型陆相断陷盆地的济阳坳陷的烃源岩，由于受构造活动、沉降幅度、沉积速率、气候条件、地温条件诸多因素的影响，其烃源岩中的有机质的结构和组成存在较大差别．沙四上亚段咸化环境的富有机质烃源岩，约有 79%的有机质是以非共价键缔合结构分布的，传统上认为的“干酪根”是主要以共价键结合方式形成的，所以，沙四上亚段源岩中的有机质并非严格意义上的干酪根，而具有可溶有机质的性质．与共价键相比，非共价键能较低，因而这种形式结合的有机质容易发生断裂，有机质发生转化所需要的温度较低，这就是东营凹陷的未熟-低熟油主要来自咸水-半咸水环境沙四上亚段烃源岩的根本原因．而半咸水环境的沙一段烃源岩，虽然非共价键缔合结构未超过共价键结构，但由于它原始有机质丰度较高，其可溶有机质含量在三类烃源岩中仍然是最高的，因此可溶有机质对油气的早期生成也有重要贡献．勘探实践也已证实，东营凹陷的未熟-低熟油主要来自沙四上亚段烃源岩，沾化凹陷和车镇凹陷的未熟-低熟油主要来自沙一段烃源岩．微咸-淡水环境下形成的沙三下亚段、沙三中亚段烃源岩，不管有机质是以富集的形式(如油页岩和钙质页岩)还是以分散的形式(如块状泥岩)存在，有机质的结合方式都是以共价键为主，约占 70%，可溶有机质的总量远低于前两类烃源岩，这些性质决定了沙三段烃源岩不易形成未熟-低熟油，其有机质生烃主要为干酪根晚期热降解．因此，针对微咸-淡水环境沙三段烃源岩所进行的油气勘探，应以寻找成熟油为主；而针对咸水-半咸水环境的沙四上亚段和半咸水环境沙–段烃源岩所进行的油气勘探，除寻找成熟油藏以外，还应注意寻找未熟–低熟油藏．

致谢 本工作受国家自然科学基金(批准号: 400030002)资助．

参 考 文 献

1 Shi J, Mackenzie A S, Alexander R, et al. A biological marker investigation of petroleum and shales from the Shengli Oilfield, People’s republic of China. Chem Geol, 1982, 35: 1~31[DOI]

2 秦匡宗．干酪根的热解聚与未熟石油形成．见：有机地球化学论文集．北京：石油工业出版社, 1987. 159~168

3 徐永昌，关平．未熟-低熟油的同位素组成特征及判识标志．科学通报, 2001, 46(10): 867~872[摘要] [PDF]

4 王铁冠，钟宁宁，侯读杰，等．低熟油的形成与分布．北京：石油工业出版社, 1995. 1~8

5 王铁冠，侯读杰，钟宁宁，等．陆相湖盆生物类脂物早期生烃机制研究．中国科学, D 辑, 1996, 26(6): 518~524

6 彭平安，盛国英，傅家谟，等．高硫未成熟原油非干酪根成因的证据．科学通报, 1998, 43(6): 636~638

7 黄第藩，廖前进，徐永昌．未成熟石油成因的初步研究．中国科学院兰州地质研究所生物气体地球化学开放实验室研究年报, 1987．兰州：甘肃科学技术出版社, 1988. 1~19

8 张林晔，黄第藩，张守春，等．半咸水湖相未熟油成因机理模拟实验研究.科学通报, 1999, 44(4): 361~368

9 王培荣，陈奇，何文祥，等．未熟-低熟阶段有机质的“两极分化”作用——低温低压加水热模拟实验．科学通报，1999，44(4): 208~211

10 Iino M, Takanohashi T, Ohsuga H, et al. Extraction of coals with CS_2-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature-effect of coal and synergism of the mixed solvent. Fuel, 1988, 67: 1639~1647[DOI]

11 Guo Shaohui, Li Shuyan, Qin Kuangzong. CS_2/NMP extraction of immature source rock concentrates. Organic Geochemistry, 2000, 31: 1783~1795[DOI]

12 张林晔，孔祥星，张春荣，等．济阳坳陷下第三系优质烃源岩的发育及其意义．地球化学, 2003, 32(1): 35~42

13 王秉海，钱凯主编．胜利油区地质研究与勘探实践．东营：石油大学出版社, 1992. 34~48

14 孙镇城，杨藩，张枝焕，等．中国新生代咸化湖泊沉积环境与油气生成．北京：石油工业出版社, 1997. 179~215

15 张林晔，刘庆，张春荣．东营凹陷成烃与成藏关系研究．北京：地质出版社, 2005. 8~34

16 彼得斯 K E, 莫尔多万 J M 著．姜乃煌，张水昌，林永汉，等译．生物标记化合物指南-古代沉积物和石油中分子化石的解释．北京：石油工业出版社, 1995. 159~162

(2005-05-26 收稿, 2005-07-26 收修改稿)