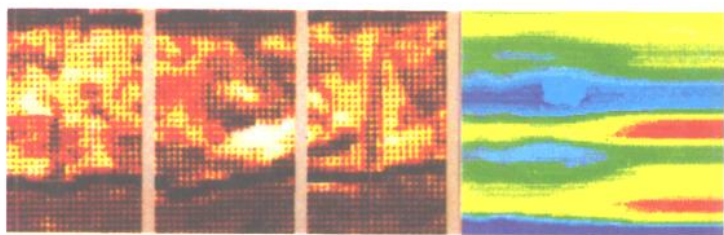


碳酸盐岩油气生成

郝石生 张有成 刚文哲 等著



石油工业出版社

TE/2/102 082136

国家自然科学基金项目
科学部编号 4870139

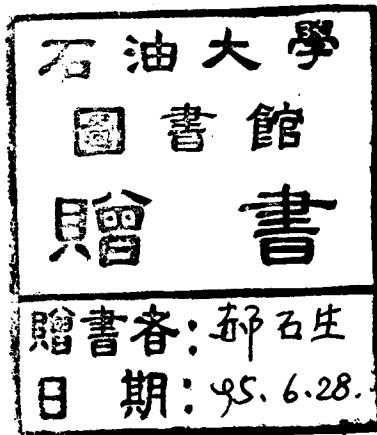
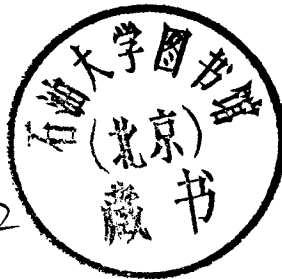


200429991

碳酸盐岩油气生成

郝石生 张有成 刚文哲 林玉祥 陈增智 高耀斌 朱 雷 著

5251/12



石油工业出版社

(京)新登字082号

内 容 提 要

通过对碳酸盐生油岩及干酪根进行热模拟实验,对所获产物进行了全面系统的分析,总结了碳酸盐岩油气生成演化及干酪根演化的规律,建立了热演化模式。对于酪根的生烃潜力进行了讨论并恢复了干酪根的原始生烃潜力。此外,还对碳酸盐生油岩及其干酪根的热裂生烃动力学及包裹有机质的地球化学特征进行了分析。

本书可供从事石油地质、有机地球化学工作的技术人员参考,也可供大专院校有关专业师生参考。

碳酸盐岩油气生成

郝石生 张有成 刚文哲 等 著

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京计量印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 7³/₄印张 4页插页186千字 印1—1000

1993年12月北京第1版 1993年12月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-1145-X/TE·1056

定价: 7.80元

前 言

碳酸盐岩不仅是油气的极好储层,而且也是富产油气的烃源岩,这一点已为石油地质学、地球化学界所承认。碳酸盐岩油气生成乃是油气成因研究中的重要课题之一,因而近年来受到世界石油地质学、地球化学界的重视。1984年出版的《碳酸盐岩石油地球化学及生烃潜力》一书反映了这方面研究的进展。

我国有近 $300 \times 10^4 \text{km}^2$ 的碳酸盐岩分布区,地层累积厚度可达万米,其油气潜力长期为人们所关注。近年来,我国在碳酸盐岩地层的原生油气勘探方面已取得令人瞩目的进展。鄂尔多斯盆地下古生界已获工业气流;塔里木盆地的勘探则揭示海相碳酸盐岩是该区的重要烃源岩,预示着良好的前景。在我国油气勘探急需开辟新领域的今天,加强对碳酸盐岩油气生成演化以及碳酸盐岩区的油气评价研究无疑是十分重要的。“七·五”期间,我国石油地质工作者在这方面已经做了大量的研究工作,第三、四届全国有机地球化学学术讨论会上交流的成果,以及有关专著的出版均反映了国内这方面研究的进展。

本书是国家自然科学基金资助项目的成果(课题编号 4870139),原名为《碳酸盐生油岩及其干酪根的热模拟实验》,内容包括四方面。

1. 碳酸盐生油岩有机质类型及干酪根生烃潜力的研究

首先通过对干酪根的镜下鉴定、扫描电镜观察及元素、红外、热解、热解—气相色谱、 ^{13}C 核磁共振波谱分析,对研究碳酸盐生油岩有机质类型和干酪根生烃潜力进行了讨论,并结合热模拟实验及热解生烃动力学研究成果对干酪根原始生烃潜力的恢复问题进行了探讨。

2. 碳酸盐岩油气生成演化的热模拟实验研究

利用密闭容器热模拟实验方法进行碳酸盐生油岩及干酪根的热模拟实验研究,对所获气、液产物及残余干酪根进行了全面系统的分析。包括气体组成、甲烷碳同位素组成、氯仿抽提物族组成、饱和烃气相色谱、芳烃红外光谱、芳烃气相色谱、胶质沥青质核磁共振氢谱、干酪根颜色、干酪根及热变沥青的反射率、干酪根元素组成、红外光谱、热解、热重、顺磁共振波谱、X射线衍射。总结了碳酸盐岩油气生成演化及干酪根演化的规律,建立了热演化模式。在密闭容器热模拟实验的基础上,结合热解气相色谱法热模拟实验研究了 $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ 范围轻质烃的生成和演化,进而通过热解法的模拟实验,观察了不同类型干酪根在不同演化阶段的烃产率。

3. 碳酸盐生油岩及其干酪根的热解生烃动力学研究

利用 Rock-Eval 进行碳酸盐生油岩及其干酪根热解生烃动力学的研究。依据分段一级反应动力学模型,提出了动力学参数计算的新方法——最优化方法,揭示了热解生烃动力学参数与油气演化阶段的内在关系。进而研究了不同类型干酪根生烃过程的差异,并结合热模拟实验资料观察矿物基质的存在对干酪根热解成烃过程的影响。

4. 碳酸盐生油岩包裹有机质的地球化学特征及演化研究

本研究依据自然演化剖面及热模拟实验的资料。通过碳酸盐生油岩酸处理前后氯仿抽提物数量、族组成以及饱和烃气相色谱、气相色谱—质谱、芳烃红外光谱等分析,研究碳酸盐生

油岩中包裹有机质（氯仿沥青“C”）的数量、地球化学特征及其演化规律，并与吸附有机质（氯仿沥青“A”）进行了对比，最后探讨了其在油气生成中的意义。

在工作过程中，得到了黄第藩和程克明的帮助与指导。程克明提供了绿河页岩的样品，黄第藩提供了绿河页岩的有关热模拟的同位素、红外光谱、元素等资料，在此表示衷心的感谢！徐伟民、黄志诚及李熙哲协助采集了部分样品，中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院实验中心、华北石油勘探开发研究院、石油化工研究院协助进行了样品分析工作，在此一并致谢。

目 录

第一章 碳酸盐生油岩干酪根类型与生烃潜力研究	1
第一节 碳酸盐生油岩干酪根类型研究	1
一、样品	1
二、干酪根的镜下鉴定及扫描电镜观察	3
三、干酪根元素分析	5
四、干酪根热解分析	5
五、干酪根热解—气相色谱分析	7
六、干酪根红外光谱分析	11
七、干酪根 ^{13}C —核磁共振波谱分析	12
八、干酪根分析的相关性研究	16
第二节 碳酸盐生油岩干酪根生烃潜力研究与原始生烃潜力的恢复	21
小结	25
第二章 碳酸盐岩油气生成演化的热模拟实验研究	27
第一节 碳酸盐生油岩热模拟实验基础、方法	27
一、碳酸盐生油岩热模拟实验基础	27
二、样品与实验方法	29
第二节 油气的生成和演化	31
一、产率曲线与油气演化阶段	31
二、气体的生成与演化	34
三、甲烷碳同位素的变化	35
四、族组成的演化	38
五、饱和烃的演化	40
六、芳烃的演化	46
七、胶质、沥青质的演化	51
第三节 干酪根的演化特征	54
一、反射率的变化	54
二、干酪根的热变色	55
三、干酪根元素组成的演化特征	55
四、干酪根热演化特征	58
五、干酪根红外光谱演化特征 (IR)	59
六、干酪根的热失重 (TGA) 特征	62
七、干酪根碳同位素组成	64
八、干酪根自由基浓度的变化	66
九、干酪根 x 射线衍射特征	67

第四节 碳酸盐生油岩热演化模式的建立与烃产率研究	70
一、碳酸盐生油岩热演化模式的建立	70
二、热解—气相色谱法模拟实验与C ₅ —C ₁₅ 烃产率研究	72
三、热解法模拟实验与各演化阶段的烃产率	74
小结	77
第三章 碳酸盐生油岩及其干酪根的热解生烃动力学研究	78
第一节 实验及数据处理	78
一、实验	78
二、动力学处理——积分法与微分法	79
三、动力学处理——最优化方法	81
第二节 青龙灰岩干酪根系列样品的热解生烃动力学研究	82
一、积分法与微分法的计算结果	83
二、最优化方法的计算结果	83
三、结果讨论	83
第三节 碳酸盐生油岩不同类型干酪根热解生烃动力学研究	85
第四节 矿物基质对干酪根热解生烃过程的影响	88
小结	91
第四章 碳酸盐生油岩包裹有机质的研究	92
第一节 碳酸盐生油岩包裹有机质的数量与地球化学特征	92
一、样品与实验流程	92
二、显微镜下碳酸盐岩包裹有机质的特征	94
三、包裹有机质的数量与族组成	97
四、包裹有机质的饱和烃色谱特征	97
五、包裹有机质饱和烃GC—MS特征	99
六、包裹有机质芳烃红外光谱特征	105
第二节 碳酸盐生油岩中包裹有机质的热演化研究	105
一、热模拟实验过程中包裹有机质数量及族组成的演化	105
二、包裹有机质中饱和烃的演化	105
三、包裹有机质中芳烃的演化	106
小结	110
参考文献	112
图版及图版说明	115

第一章 碳酸盐生油岩干酪

根类型与生烃潜力研究

碳酸盐生油岩形成于静水环境，大部分沉积物远离陆源区或腐殖物质的主要供给区，因而主要有机输入物由富氢的藻、浮游生物和微生物组成，一般形成Ⅰ型或Ⅱ型干酪根（Tissot和Welte, 1978; Hunt, 1979; Taguchi, 1981; Palacas, 1983, 1984; 傅家谟, 1986, 1989; 郝石生, 1989）。至于究竟是以Ⅰ型为主，还是以Ⅱ型为主？这涉及到不同研究者因研究对象的差异以及对于干酪根类型划分的不同认识，此外，还有干酪根类型划分中光学方法与化学方法相统一的问题。应用光学方法是鉴定有机质类型的基本手段之一，其优点是可以直接观察干酪根，因而可以对不同来源的有机质进行详细的鉴定。但应用光学方法有一个代表性问题，即单用光学方法不可能充分鉴别有机质的特征。此外，某种由光学方法确定的类型在某些情况下可能包括不同的化学组成，例如干酪根中的无定形组分。干酪根的化学分析也是鉴别有机质类型的基本手段，应用化学方法可以获得有关干酪根的化学组成和结构的清晰概念，但化学方法测定的是干酪根的总体性质，不能辨认不同来源的组分，因此光学方法和化学方法是相辅相成的，二者互相配合使用，才能获得很好的效果。干酪根类型研究中的一个重要问题是几乎所有的化学参数均受有机质类型和成熟度的双重控制，因此必须区别原始有机质类型与成熟度各自的影响。对于未熟和低熟的干酪根样品，可以利用各种方法比较可靠地确定其类型。对于成熟度较高的样品，特别是进入高成熟阶段以后的样品，干酪根类型的鉴别就变得困难了。因为在热演化过程中，不同类型干酪根之间的差异性逐步消失，化学组成变得相似。但利用光学方法（包括镜下鉴定以及电镜观察）往往仍可将它们区别开来。在此情况下，仅仅依据化学分析的结果确定干酪根类型是危险的，必须结合光学方法的研究才可能获得正确的认识。干酪根类型研究中的另一个问题是部分取自地表露头样品的风化作用的影响。风化导致元素分析中H/C原子比及热解 H_1 的降低，而O/C原子比、 O_1 则明显增加，对于未熟或用低熟的样品这一影响易于识别，但对于成熟度较高的样品，若不注意识别，则易导致错误的认识。

基于上述考虑，我们在研究中尽可能采用国内成熟度相对较低的碳酸盐生油岩样品，以干酪根研究为主，光学方法与化学方法相结合对干酪根进行分析鉴定，确定其类型，并探讨干酪根分析的相关性，进而研究碳酸盐生油岩干酪根的生烃潜力，并进行干酪根原始生烃潜力的恢复，在此基础上提出碳酸盐生油岩干酪根类型的划分标准。

第一节 碳酸盐生油岩干酪根类型研究

一、样品

研究所涉及样品见表1—1，其中包括了国内不同地区从三叠系—中元古界的若干海相碳酸盐生油岩样品，一个上第三系湖相碳酸盐岩样品。为了弥补国内缺乏未成熟Ⅰ型碳酸盐

生油岩样品的不足, 研究样品中还包括了美国尤因塔盆地下第三系格林河组页岩以及中东约旦拉珠恩 (Lajjun) 地区上白垩统一下第三系加雷伯 (Ghareb) 组灰岩。

根据岩石学分类, 格林河组页岩属钙质页岩, 但总碳酸盐含量已达40%以上, 其有机地球化学特征与碳酸盐岩有一定相似性, 故被包括在本文研究中。加雷伯灰岩以及鄂尔多斯盆地环14井平凉组灰岩属泥灰岩, 其余样品的总碳酸盐含量均在80%以上, 属较纯的碳酸盐岩样品。

碳酸盐生油岩均属静水环境下所形成的富含有机质的暗色细粒碳酸盐岩, 其主要岩石类型为泥灰岩、泥晶灰岩、生物碎屑或藻粒泥晶灰岩及白云质泥晶灰岩, 常具水平纹层。这是碳酸盐生油岩的基本岩石学特征。

研究样品中钙质页岩、泥灰岩有较高一非常高的总有机碳含量, 而较纯的碳酸盐岩总有机碳含量一般均较低, 除铁岭组白云质泥晶灰岩、栖霞生物碎屑泥晶灰岩残余有机碳分别为

表 1-1 样品的基本地球化学数据

编号	样品	产地	地层	总碳酸盐含量, %	总有机质含量, %	
GZ	官庄组深灰色含生物碎屑泥晶灰岩	山东平邑盆地	N _{1gz}	88.86	0.15	湖相
GLH	格林河 (Green river) 组黄褐色钙质页岩	美国 Uinta 盆地	E ₂	41.05	12.40	湖相
GRB	加雷伯 (Ghareb) 组黑色泥灰岩	约旦 Lajjun 地区	K ₂ -E ₁	52.52	15.95	海相
QL	青龙组深灰色泥晶灰岩	苏南句容盆地句13井 1199~1200 m	T ₁	95.30	0.28	海相
QX	栖霞组黑色沥青质生物碎屑泥晶灰岩	南京栖霞山	P ₁	97.4	0.74	海相
CS	船山组深灰色生物碎屑泥晶灰岩	南京汤山	C ₃	98.45	0.17	海相
HHY	红花组内碎屑亮晶灰岩 (内碎屑为藻粒泥晶灰岩)	南京汤山	O ₁	98.85	0.09	海相
PL	平凉组黑色泥灰岩	鄂尔多斯盆地环14井 2208.6~2211.5 m	O ₂	54.54	0.95	海相
MJG	马家沟组灰色含生物碎屑泥晶灰岩	鄂尔多斯盆地环14井 2274.4~2278.7 m	O ₁	90.45	0.10	海相
XML	下马岭组深灰色白云质泥晶灰岩	冀北下花园	Pt ₃	80.92	0.24	海相
TL	铁岭组黑色白云质泥晶灰岩	冀北宽城	Pt ₂	83.50	1.69	海相

1.69%和0.74%外, 其余小于0.3%。其中官庄灰岩、船山灰岩、马家沟灰岩的残余有机碳在0.2%以下。这与样品的有机相、成岩作用强度及有机质成熟度有关, 这里不作进一步的讨论。

干酪根的制备依据中国石油天然气总公司勘探开发科学研究院实验中心操作规程, 以常

规方法进行。

二、干酪根的镜下鉴定及扫描电镜观察

镜下鉴定是区分干酪根类型的基本手段。干酪根显微镜下照片及扫描电镜照片分别见图版1至图版6。

格林河钙质页岩干酪根系腐泥型藻干酪根的典型代表，藻质体占95%以上，透射光下呈褐黄色，蓝光激发产生中强黄色荧光，隐约可见藻的形态（见图版1—1,2）。

加雷伯泥灰岩干酪根以藻质体为主，占95%以上，透射光下呈褐黄色，略显藻结构，蓝光下显中等黄色荧光，属腐泥型藻干酪根（见图版1—3,4）。

青龙灰岩干酪根以无定形的薄膜状有机质为主，约占70%，透射光下呈褐黄色。A. Combaz 曾经对无定形的薄膜状有机质进行过这样的描述：“仅在暗色细粒碳酸盐岩里见到它，薄膜状有机质的外貌似乎象方解石、文石或白云石的铸模”，此外可见褐—深褐色的壳质组分及镜质体，腐殖组分<15%，故其干酪根类型为腐殖—腐泥型。值得指出的是，该样品总碳酸盐含量高达95%，仍携带一定量的陆源有机组分，这与当时的古地理环境有关（见图版2—4）。

栖霞、船山灰岩干酪根因样品过细给镜下鉴定带来一定困难，栖霞灰岩干酪根透射光下以褐色腐泥组分为主，少量呈褐黑色，腐泥组分占90%以上，较完整的颗粒及部分有机碎屑在蓝光下呈中等黄色荧光，为藻及生物化石碎片，大部分有机碎屑在蓝光下荧光暗淡，为无定形组分，属腐泥型干酪根（见图版2—1,2）。船山灰岩干酪根以腐泥组分为主，占80%以上，大多碳化呈褐黑色。此外可见黄褐—褐色生物化石碎片，约占10%。蓝光下腐泥组分大部分不发光，少量呈弱黄色荧光；生物化石残片发亮黄色荧光，属腐泥型干酪根（见图版2—3）。

红花园灰岩干酪根以腐泥组分为主，占90%以上，全部碳化呈黑色，属腐泥型干酪根（见图版2—7）。

平凉泥灰岩干酪根以无定形薄膜状有机质为主，并可见藻质体，腐泥组分占95%以上，透射光下呈黄褐色，蓝光下无定形组分呈弱黄色荧光，而藻质体发中等—中强黄色荧光，属腐泥型无定形干酪根（见图版1—5,6）。

马家沟灰岩干酪根以无定形薄膜状有机质为主，占90%以上，透射光下呈褐色，此外可见少量棱角状有机碎屑，可能为生物化石碎片，色稍深。蓝光下腐泥组分基本不发光，有机碎屑略显弱黄色荧光，属腐泥型无定形干酪根（见图版1—7,8）。

下马岭白云质灰岩干酪根以无定形薄膜状、凝块状有机质为主，占95%以上，大多呈褐色，少量为深褐色，属腐泥型无定形干酪根。

铁岭白云质灰岩干酪根以无定形海绵状有机质为主，占95%以上，透射光下呈深褐色—褐黑色，属腐泥型无定形干酪根。

官庄组灰岩干酪根显示与其它样品截然不同的特点，其干酪根显微组分组成以镜质体为主，约占70%，呈深褐色；藻—无定形颗粒约占30%，呈褐黄色，其干酪根类型属腐泥—腐殖型（见图版2—8）。

根据反射率测定的结果，结合干酪根在镜下（透射光）的颜色及荧光特点，可以大致确定研究样品的成熟度（表1—2）。格林河钙质页岩干酪根、加雷伯泥灰岩干酪根、官庄灰岩干酪根、青龙灰岩干酪根属未成熟—成熟边缘，平凉泥灰岩干酪根、马家沟灰岩干酪根、下

马岭白云质灰岩干酪根成熟度为低—中等，铁岭白云质灰岩干酪根、栖霞灰岩干酪根、船山灰岩干酪根为高成熟，红花园干酪根已全部碳化为黑色，属高一过成熟。

应用扫描电镜进行观察（见图版3—图版6）与镜下鉴定的结果是吻合的，但值得注意的是镜下鉴定为无定形的干酪根，除铁岭白云质灰岩干酪根外，在扫描电镜下也呈现藻干酪根的特征。铁岭白云质灰岩干酪根在扫描电镜下呈微米级大小的细粒群体出现，说明是受到

表 1—2 干酪根光学研究

编号	样品	Ro, Rob* %	颜色	荧光	成熟度 解释	显微组分组成	类型
GZ	官庄组灰岩干酪根	0.40			未成熟	镜质体约70%， 腐泥组分约20%	腐泥-腐殖型 II ₂ -III
GLH	格林河组钙质页岩干酪根	0.31	褐黄	中强	未成熟	藻质体为主，腐 泥组分>95%	腐泥型 藻干酪根 I
GRB	加雷伯泥灰岩干酪根	0.36	褐黄	中等	未成熟	藻质体为主，腐 泥组分>95%	腐泥型 藻干酪根 I
QL	青龙组灰岩干酪根	0.57	黄褐		成熟边缘	无定形薄膜状有 机质为主，占70%， 腐殖组分<15%	腐殖-腐泥型 II ₁
QX	栖霞组灰岩干酪根		褐-褐黑	弱	高成熟	无定形组分为主， 腐泥组分>90%	腐泥型无定 形干酪根 I
CS	船山组灰岩干酪根		褐黑	无	高成熟	腐泥组分>90%	腐泥型 I
HHY	红花园组灰岩干酪根		黑	无	高一过 成熟	腐泥组分>90%	腐泥型 I
PL	平凉组泥灰岩干酪根	0.72*	褐	中等—弱	成熟	无定形薄膜状有 机质为主	腐泥型无定 形干酪根 I
MJG	马家沟组灰岩干酪根	0.83*	深褐	无	中等成熟	无定形薄膜状有 机质为主	腐泥型无定 形干酪根 I
XML	下马岭组白云质灰岩干酪根	0.70*	褐		成熟	无定形薄膜状、 凝块状有机质为主	腐泥型无定 形干酪根 I
TL	铁岭组白云质灰岩干酪根	1.21*	褐黑		成熟晚期	无定形海绵状有 机质为主	腐泥型无定 形干酪根 I

注：表中所列成熟边缘、较低、中等、较高成熟度系指成熟度阶段中的进一步划分。

细菌侵袭的微植物群环境，是腐泥化作用的结果（Combaz, 1980）。在扫描电镜下青龙灰岩干酪根可见各种显微组分掺混在一起。

值得指出的是，对于那些在样品制备时，粉碎过细或高成熟的干酪根，镜下鉴定较困难，扫描电镜观察却可以较好地揭示其特征。此外，在扫描电镜下观察干酪根的蚀变现象也是颇有意义的工作，由图版7可见，在未熟或低熟的干酪根中，藻质体一般只受轻度的蚀变，有时还可观察到藻的微细结构，而高成熟的红花园干酪根，藻质体已受到强烈的蚀变，这与透射光下干酪根的颜色观察相一致。

上述讨论的结果已归纳于表1—2中。

应该加以说明的是 Durand (1980) 曾指出，无定形有机质可能具有各种来源，并不确定与哪种有机质类型相联系。但一般认为它们大部分是由低等浮游生物或细菌来源的有机质

经腐泥化作用形成的，富氢并具有良好的生烃潜力 (Tissot and welte 1978; Hunt 1979)。就海相碳酸盐岩环境而言，这样的判断一般是正确的。本文所涉及的样品中仅青龙灰岩干酪根、官庄灰岩干酪根有较多陆源有机质输入，但他们均未遭受强烈的蚀变，而且有棱角状的外形和清晰的轮廓，因此与之共生的无定形有机质不可能是陆源的。结合扫描电镜观察，可以认为本文所涉及的无定形有机质均属低等浮游生物或细菌来源的富氢无定形有机质。

三、干酪根元素分析

干酪根元素组成是干酪根类型和演化程度的综合反映。Van Krevelen (1961) 以 H/C 原子比对 O/C 原子比作图，描述了煤显微组分的煤化轨迹。Van 氏图无须将元素分析结果标准化，并突出了各类有机质各自的演化途径，在干酪根类型和成熟度的研究中得到了广泛应用。对于演化程度较高的样品，由于各类干酪根在演化过程中逐渐失去其特征，因此确定其类型就比较困难了。

干酪根元素分析的结果见表 1—3、图 1—1。对于未成熟—低成熟的样品，格林河钙质

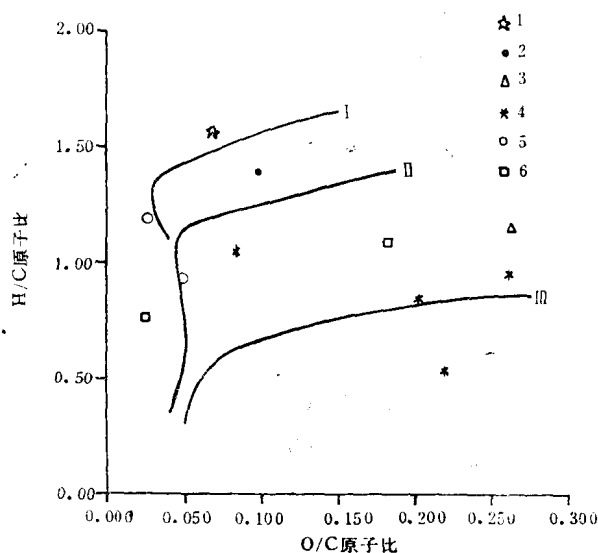


图 1—1 干酪根元素分析

1—格林河 (GLH) 干酪根，2—加雷伯 (GRB) 干酪根，3—山东平邑官庄 (GZ) 干酪根，4—苏南青龙 (QL)、栖霞 (QX)、船山 (CS)、红花园 (HHY) 干酪根，5—陕甘宁平凉 (PL)、马家沟 (MJG) 干酪根，6—冀北下马岭 (XML)、铁岭 (TL) 干酪根

页岩干酪根、加雷伯泥灰岩干酪根、平凉泥灰岩干酪根属 I 型干酪根；青龙灰岩干酪根、官庄灰岩干酪根分别为 II₁、II₂—III 型干酪根；马家沟灰岩干酪根、铁岭白云质灰岩干酪根样品点在 I、II 型干酪根的演化途径上。铁岭白云质灰岩干酪根及马家沟灰岩干酪根尽管热演化程度较高，但考虑到中、晚元古代及下古生界有机质主要来源于细菌和藻以及其具有低的氧含量，仍可将其确定为 I 型干酪根。下马岭白云质灰岩干酪根、栖霞、船山、红花园灰岩干酪根的高 O/C 原子比系受风化作用之故。从它们具有的 H/C 原子比结合成熟度考虑，前三者属 I 型干酪根是无疑的，而利用元素分析已无法确定高成熟的红花园灰岩干酪根的类型了。

四、干酪根热解分析

为了适应石油勘探的需要，快速简便地确定生油层及其有机质类型和成熟度，热解方法

表 1-3 干酪根元素分析数据

编号	C %	H %	O %	N %	H/C 原子比	O/C 原子比
GZ	49.83	4.83	17.42	2.25	1.16	0.262
GLH	74.13	9.65	6.59	2.35	1.56	0.067
GRB	41.96	5.17	6.19	0.71	1.48	0.111
QL	59.31	5.18	6.47	2.05	1.05	0.082
QX	40.93	3.29	12.03	0.89	0.97	0.260
CS	48.38	3.38	12.89	0.90	0.84	0.202
HHY	43.84	1.97	12.80	0.21	0.54	0.219
PL	65.09	6.48	2.28	0.90	1.19	0.026
MJG	53.93	4.19	3.54	1.76	0.93	0.049
XML	59.10	5.35	14.29	1.26	1.09	0.181
TL	80.51	5.07	2.73	1.59	0.76	0.027

表 1-4 碳酸盐生油岩石样品、干酪根的热解分析数据

编号	样品	C _{org} %	T _{max} ℃	S ₁	S ₂	S ₃	H _i	O _i
				mgHC g#		mgCO ₂ g#	mgHC gC _{org}	mgCO ₂ gC _{org}
GZ	干酪根	64.06	417	12.35	147.40	12.00	230	19
GLH	岩样	12.40	438	7.70	93.20	3.60	752	29
	干酪根	71.00	434	17.60	628.00	14.40	885	20
GRB	岩样	15.95	418	16.92	94.40	2.56	592	16
	干酪根	43.50	423	53.70	306.00	3.20	703	7
QL(旬13井)	岩样	0.28	441	0.01	0.34	0.15	164	54
	干酪根	59.31	439	29.38	167.84	13.70	290	23
QL(容3井)	干酪根	63.05	438	6.40	93.70	3.35	149	5
QLA	干酪根无定形组分	64.00	438	72.10	96.10	3.00	150	5
QLH	干酪据腐殖组分	62.20	446	53.33	54.50	12.33	88	20
QX	干酪根	40.93	542	8.26	243.78	7.73	596	19
CS	干酪根	48.38	436	4.71	67.38	3.48	138	7
HHY	干酪根	43.84	436	15.71	31.42	16.71	72	28
PL	干酪根	65.09	442	76.3	359.20	5.70	552	9
MJG	干酪根	53.93	444	43.30	118.26	5.30	219	10
XML	岩样	0.24	447	0.08	0.15	0.59	63	246
	干酪根	59.60	426	9.60	233.00	21.30	354	36
TL	岩样	1.69	446	0.25	1.33	0.30	79	19
	干酪根	80.51	443	31.35	99.99	6.78	124	8

有了较快的发展。C. Barker (1974) 首先用程序升温热解进行生油岩评价, J. Espitalia (1977) 发展了这一工作。目前, “Rock-Eval” 及类似的热解仪得到了广泛应用。利用热解资料进行干酪根类型划分的方法与元素分析法类似, 分别以 H_I 和 O_I 为纵坐标和横坐标编制不同类型生油岩演化途径的分类图解。

热解分析数据见表 1—4。碳酸盐岩岩样热解与干酪根热解相比, 前者 H_I 降低而 O_I 升高, 低丰度的样品尤为明显; 前者与矿物基质的吸附作用有关, 后者则可能是无机 CO_2 混入之故。所以, 在进一步研究中利用干酪根的热解资料来区别干酪根类型更为有效。

如图 1—2 所示, 在未熟—低熟的样品中, 格林河页岩干酪根、加雷伯泥灰岩干酪根、平凉泥灰岩干酪根属 I 型干酪根, 青龙灰岩干酪根属 I₁ 型干酪根、官庄灰岩干酪根为 I₂—III 型干酪根, 均与元素分析结果一致。元素分析表明, 受风化作用影响的四个样品中, 下马岭白云质灰岩干酪根、红花园灰岩干酪根热解也具有较高的 O_I , 而另两个样品热解并未显示这一作用的影响。值得注意的是, 据镜下研究及元素分析已具有中等成熟度的栖霞灰岩干酪根热解具有令人惊异的较高的生烃潜力, 表现为 I 型干酪根的特点。其余样品 (除红花园灰岩干酪根外) 均在 I、I₁ 型干酪根的演化途径上, 但欲作进一步区分比较困难。至于高成熟的红花园灰岩干酪根在图 1—2 上已难辨其类型了。

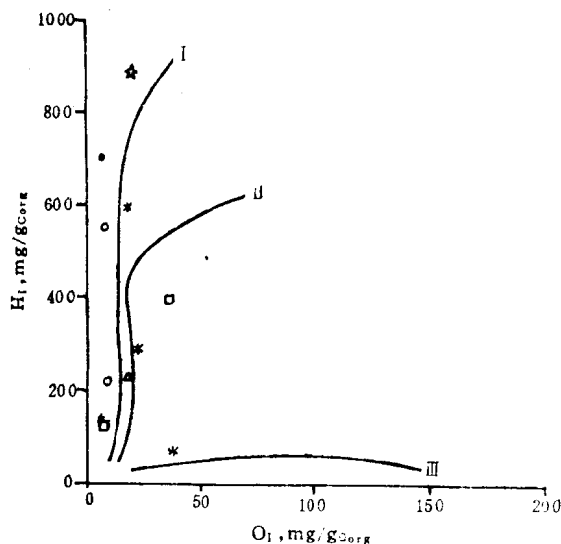


图 1—2 干酪根热解分析
(注解同图 1—1)

五、干酪根热解—气相色谱分析

干酪根热解—气相色谱也是研究干酪根类型的方法之一。I、I₁ 型干酪根产生丰富的脂族热解产物 (环烷烃丰富时形成鼓包), 含较多的高碳数烃, 可达 C_{26} — C_{30} 以上; III 型干酪根产生芳香的热解产物, 并以 C_{15} 以下烃为特征。因此, 据热解产物的组成特征及轻、重组分的相对比例可判断干酪根类型。S. R. Later 等 (1978) 提出, 间+对二甲苯/正辛烯可作为干酪根的类型指数, 终温为 $600^\circ C$ 的图谱, I 型 < 0.3 , III 型 > 3.0 。N. A. L. Bailey (1981)、H. Dembick (1983) 则通过编制不同碳数范围烃类组分的三角图来区分不同类型的干酪根, 预测其生油和生气的潜力。应注意该法只适用于未成熟或低成熟样品。

表 1-5 干酪根热解—气相色谱分析数据

样品	产率, mg/g _{org}					烃类组成, %					C ₁	$\rho_r(\text{烯})$ $1/2(nC_{17}+nC_{18})$ 烯 烷	甲 苯 nC ₇ 烯	类型指数
	总烃	C ₁ -C ₅	C ₆ -14	C ₁₅ ⁺	正构烃	C ₁ -C ₅	C ₅ -C ₁₄	C ₁₅ ⁺	正构烃	苯+甲苯+二甲苯				
GZ	230	95.4	113.3	21.3	132.7	41.47	49.26	9.27	57.71	14.30	26.86	0.56	4.00	4.57
GLH	885	306.9	445.4	50.2	501.8	34.87	50.61	14.52	57.02	4.16	6.30	1.54	0.07	1.11
GRB	703	225.4	297.7	180.0	375.2	32.06	42.34	25.60	53.36	2.18	21.66	0.34	1.40	0.63
QL(甸13井)	290	163.42	90.28	36.31	213.44	56.35	41.13	12.52	73.60	4.76	38.50	0.31	0.79	0.77
QX	596	199.6	271.4	125.0	298.9	33.49	45.53	20.98	50.15	7.92	5.06	0.63	4.01	2.22
CS	138	63.40	62.24	12.36	86.50	45.94	45.10	8.96	62.68	6.59	37.13	0.54	1.83	1.83
PL	552	119.0	159.6	273.4	378.7	21.55	28.92	49.53	68.61	0.65	9.04	0.16	0.44	0.13
XML	394	127.5	207.4	59.1	208.4	32.37	52.63	15.00	52.90	3.47	4.88	0.77	0.91	0.50
TL	124	99.65	17.16	7.19	110.40	80.36	13.84	5.80	89.03	2.39	48.92	0.25	0.99	1.04
QL(容3井)	149	32.91	77.09	38.99	72.92	22.09	51.74	26.17	48.94	5.16	30.33	0.40		
QLA	150	57.54	42.17	50.29	106.85	38.36	28.11	33.53	71.23	3.15	14.36	0.28		
QLH	88	22.09	26.66	39.25	61.56	25.10	30.29	44.61	69.95	4.83	12.35	0.14		

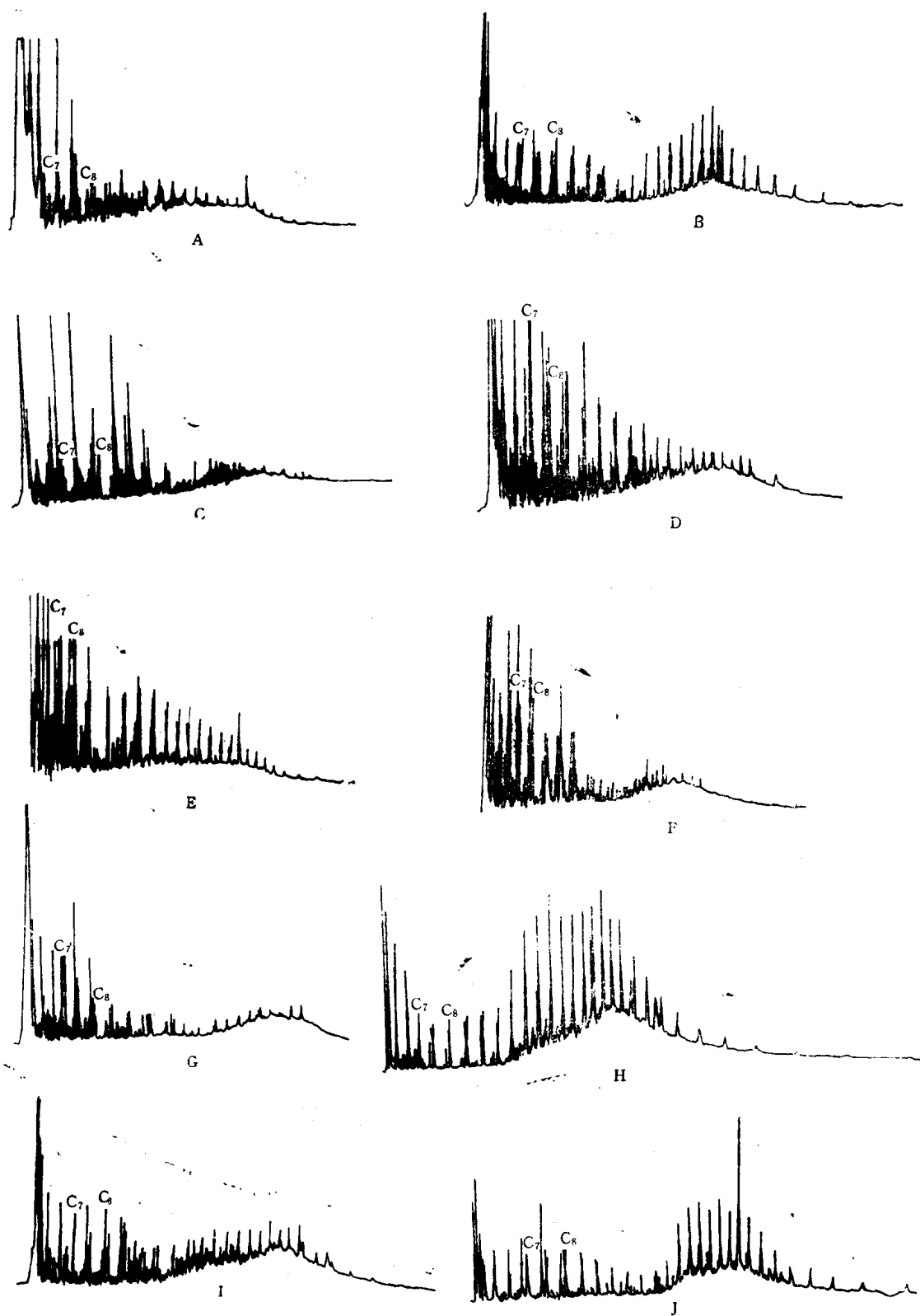


图 1-3

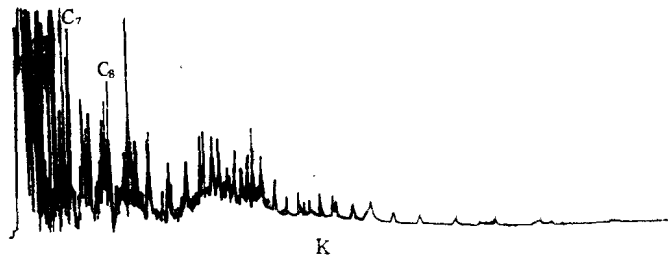


图 1—3 干酪根热解—气相色谱图

A—官庄样品；B—青龙样品（容3井）无定形组分；C—栖霞样品；
D—青龙样品（甸13井）；E—青龙样品（容3井）Q1；F—船山样品；
G—铁岭样品；H—马家沟样品；I—加雷伯样品；J—青龙样品
（容3井）腐殖组；K—格林河样品

干酪根的热解—气相色谱图见图 1—3，分析数据及计算参数列于表 1—5 中。应该指出表中所列不同碳数范围烃的产率及其占总烃的百分数是根据热解烃产率及色谱峰的积分面积计算得到的。对于热解产物中环烷烃丰富的样品，它们已经在一定程度上被歪曲了。

如图 1—3 所示，格林河页岩干酪根、加雷伯泥灰岩干酪根、下马岭白云质灰岩干酪根三者热解—气相色谱图相似，属典型的 I 型藻至无定形干酪根的图谱。其特点是具较好的正构烯、烷烃双峰，碳数已延续到 C_{26} 以上。但在正构烃双峰间还有许多峰，环烷烃丰富， C_{15}^+ 色谱图具有相对于环烷烃背景而言的低峰。应该指出，这三个样品的热解产物中芳香分子也具有一定丰度。格林河干酪根（间+对）二甲苯/正辛烯值较高，为 1:1，大于 Later 所给出的 I 型干酪根的界限值。说明热解产物中的芳香分子并非唯一来自腐殖组分。平凉泥灰岩干酪根的热解—气相色谱图与典型的无定形干酪根的热解—气相色谱图有所不同，它不仅有很好的正构烃双峰，而且 C_{13} — C_{26} 范围正构烃非常丰富，形成高峰。该样品具有研究样品中最低的类型指数值 (0.13)。铁岭白云质灰岩干酪根热解产物以 C_{15} 以下烃组分为主，相对比较稳定的芳香分子丰度有所增加，反映出成熟度较高的特点。但根据其正构烃丰富、碳数可达 C_{20} 以上，可推知其有机质类型当属 I 型。虽然其类型指数为 1.04，但从大部分参数分析，仍应划入 I 型为宜。

青龙灰岩干酪根的热解—气相色谱图属 II 型图谱，热解产物以正构烃为主，碳数可达 C_{26} 以上。基线以较平为主，正构烃双峰间其它峰较少。陆源物的输入在图谱上表现的并不明显，该样品的类型指数为 0.77，应属 II₁ 型干酪根。

官庄灰岩干酪根的热解产物中芳香分子占据显著地位，类型指数为 4.57。但与典型的木质干酪根的热解—气相色谱图仍有明显区别，其正构烯、烷峰虽低，但却可延伸到 C_{26} 以上，表现为混合型干酪根的特征，可归入 II₂—III 型。

栖霞灰岩干酪根的热解产物表现出较高的芳香性。其热解—气相色谱图的形态与官庄灰岩干酪根具有一定的相似性，类型指数为 2.2，仅次于官庄灰岩干酪根。但热解分析揭示栖霞灰岩干酪根具有较高的生烃潜力（曾进行过重复实验），干酪根镜下鉴定与扫描电镜观察也显示其为腐泥型的特点。因此栖霞干酪根热解产物的芳香性不能主要归结于可能存在的少量陆源腐殖物质的输入，而可能是其本身的特殊性所决定的。联系到对生油岩薄片的观察，栖霞灰