

石油地球化学 在油气勘探中的应用

徐伟民 编著



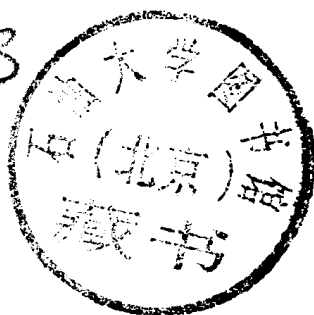
石油大学出版社

123870
P631
060

石油地球化学在油气 勘探中的应用

徐伟民 编著

SY36/23



石油0117331

石油大学出版社

鲁新登字 10 号

石油地球化学在油气
勘探中的应用
徐伟民 编著

*

石油大学出版社
(山东省东营市)
新华书店发行
石油大学出版社照排室排版
石油大学印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 16.375 印张 409 千字
1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷
印数 1-1000 册

ISBN 7-5636-0405-7/TE·73
定价: 20.00 元

前 言

石油地球化学、地震地层学和板块构造理论被誉为当代地球科学的三大新技术、新发展。特别是近 20 多年来,石油勘探科学领域的两大进展,即石油地球化学和数字地震资料的取得及处理,使油气勘探方法有了根本性的改变。因此,有人认为石油地球化学可以与地球物理学、石油地质学并列,构成石油勘探的三大理论基础。

当前,容易找到的油气藏多已发现,油气勘探的难度越来越大、费用越来越高;要求石油地质工作者掌握更多的现代科学技术方法,使用多种有效手段,进行综合勘探,才能获得低消耗、高成功率。

石油地球化学正是这种有效手段之一。它研究生油岩中有机质的成熟、生油、运移、直至聚集的各个阶段有关的地球化学作用,为油气勘探提供了有利地区和资源评价。

国外已把石油地球化学勘探列为与地球物理勘探同等重要地位。但由于石油地球化学是一门迅速发展起来的新兴的边缘交叉学科,国内一般油气勘探工作者似乎对它还不很熟悉,往往只注意到它能提供资源评价,而忽视它能作为油气勘探有效手段之一。

有感于此,作者以多年从事油气勘探实践出发,深知一个地质工作者对石油地球化学应该掌握的广度和深度,抱着“浅入深出,中外结合,普及提高,用于勘探”的目的,利用三年业余时间编著这本书,作为抛砖引玉,供从事油气勘探地质工作者,以及有关专业的院校师生参考。

限于作者水平和时间仓促,同时所选 39 个分析项目中有的项目在国内刚起步、报道不多,缺乏编写素材,因此,肯定会存在不少问题、甚至错误,恳请读者批评指正。本书经黄第藩、郝石生、王英华等教授审阅和指正,谨此致谢。

作 者

1992. 9

目 录

第一部分 石油地球化学

第一章 绪论	(1)
第一节 石油地球化学概述.....	(1)
第二节 石油地球化学勘探的发展简史.....	(3)
第三节 有机质及其干酪根.....	(5)
第四节 地表样品与井下样品.....	(7)
第二章 分析方法与地质解释	(12)
第一节 有机碳(COT).....	(12)
第二节 抽提物、族组分和烃含量.....	(16)
第三节 氨基酸.....	(21)
第四节 有机元素(EA).....	(24)
第五节 干酪根镜下鉴定.....	(26)
第六节 镜质体反射率(R_o)和沥青反射率.....	(35)
第七节 热解分析(Py).....	(45)
第八节 气相色谱(Gc).....	(54)
第九节 高效液相色谱(ALC).....	(62)
第十节 色谱—质谱(Gc—Ms).....	(65)
第十一节 热解—气相色谱(Py—Gc).....	(80)
第十二节 热解—色谱—质谱(Py—Gc—Ms).....	(88)
第十三节 红外吸收光谱(IR).....	(91)
第十四节 紫外可见光谱(UV).....	(102)
第十五节 荧光光谱.....	(105)
第十六节 稳定碳同位素.....	(109)
第十七节 轻烃.....	(115)
第十八节 有机差热分析(DTA).....	(121)
第十九节 热失重(TGA).....	(125)
第二十节 电子顺磁共振(ESR).....	(126)
第二十一节 固态 ^{13}C 核磁共振(NMR).....	(128)
第二十二节 矿物包裹体.....	(133)
第二十三节 裂变径迹(FT).....	(137)

第二十四节	X 射线衍射(XRD)	(140)
第二十五节	微波复介电常数	(142)
第二十六节	荧光显微镜	(144)
第二十七节	定碳比和挥发分	(149)
第二十八节	牙形刺色变指数(CAI)	(152)
第二十九节	孢粉颜色和原油孢粉	(158)
第三十节	显微热台	(160)
第三章	生油岩综合研究方法	(163)
第一节	确定生油层和划分生油区	(163)
第二节	生油期、生油量和资源量	(173)
第三节	石油的运移期和运移量	(176)
第四节	油源研究	(178)

第二部分 近地表油气地球化学勘查

第四章	油气化探的基础理论	(181)
第一节	概述	(181)
第二节	烃类垂向迁移机制	(182)
第三节	烟囱效应的特征和成因	(184)
第四节	异常效应的模式	(184)
第五章	油气化探的方法	(190)
第一节	化探方法的分类	(190)
第二节	土壤游离烃气测量	(196)
第三节	吸附烃气法	(202)
第四节	酸解烃气法	(205)
第五节	K—V 指纹技术和吸附丝法	(209)
第六节	土壤热释碳酸盐(ΔC)法	(218)
第七节	水化学法	(227)
第八节	汞气测量	(239)
第九节	稳定碳同位素法	(242)
第十节	分子荧光光谱与紫外吸收光谱法	(245)
参考文献		(255)

第一部分 石油地球化学

第一章 绪 论

第一节 石油地球化学概述

石油地球化学是应用化学的基本原理,研究石油的生成、排出、运移和聚集,以及热演化的科学,并用这些知识勘探和开发石油、天然气和有关的沥青矿产。

20 多年来,随着能源供应迅速增长的要求,加强了世界油气勘探活动。但是油气勘探的难度却越来越大,迫使人们采用更有效的勘探部署,以求得更大的勘探效果。正是在这种生产需要的前提下,广泛采用现代分析技术来研究有机质成油演化机理,并获得了重要突破,使之成为一门独立的学科—石油地球化学,它与地震地层学和板块构造理论一起被誉为当代地球科学的三大新技术、新发展。它是由地质学(特别是沉积学)和有机化学、生物学相互渗透而迅速发展起来的一门新兴的边缘交叉学科,也是指导油气勘探的重要理论基础。有人认为石油地球化学可以与地球物理学、石油地质学并列,构成石油勘探的三大理论基础。

在石油时代的早期阶段,大多数地质工作者不大关心石油和天然气是“怎样形成”、“为什么运移”和“何时聚集”,他们只关心石油和天然气在“何处”。这些年过去了,现在或多或少都认识到石油和天然气的“怎样”、“为什么”和“何时”是“何处”的关键。有些人说,可能直到找出最后一滴油,我们也无法回答成因、运移、聚集和保存的这些问题,也许可能是这样的,但这也同样是确实的:只有我们更多地知道这些答案,我们才能接近找出这最后一滴油(Hollis Hedberg, 1979)。

石油地质工作者的任务是寻找石油和天然气,衡量它的能力是初探井的成功率。1969~1973 年间美国在经过地球物理勘探的新区,共钻探 25562 个构造,其中找到工业性油流的构造 572 个,干构造与产油构造为 45:1;苏联在 1966~1970 年间,在钻探的构造中约 2/3 是空的。目前油气勘探几乎完全依靠地球物理的地震法来确定地下特征和圈定圈闭,虽然“亮点”地球物理程序为鉴定某些储集类型中是否存在天然气提供了希望,但还没有普遍适用的方法用来决定任何一个构造是含油气或者是空的。由于单一的地震法有它的局限性,显然增加成功率还应采用其他的勘探技术,石油地球化学就是其中的一种。

石油地球化学在勘探中的应用可举例加以说明:如(图 1-1)所示:这是一个通过处于勘探早期阶段的假想地区的东西向剖面。1 号井成功地发现了石油,但西边的 2 号井却是干井,这就出现了以下几种可能:

(1) 假如根据实验室的分析资料,表明西边的页岩是石油的源岩,那么就可以直接提出石油运移的途径。在 1 号井发现的石油来自 2 号干井穿透的页岩,表明断层没有遮挡石油的运移。由此可以得出这样的结论:在 B 之下的构造无有效的遮挡,而 A 之下的背斜没有好的运

景。

(2) 假如对比结果,页岩与石油没有关系,就可以认为断层可能是遮挡的,既然这样,A和B两处同样都是值得钻探的构造部位。

(3) 1号井的石油可能生成于东边更深处页岩中,那么在C之下的构造可作为勘探目标。

(4) 在盆地中发现的生油岩与石油没有关系,那么该生油岩还可能生成另外的石油;而已发现的石油来自另外一种生油岩,这样的盆地应该比单油源的盆地更有吸引力。

(5) 一个地区若存在毫无关系的两种石油时,表明该区至少有两种生油岩,任何地区含有多油源,那是特别具有吸引力的。

由此可见,石油地球化学是油气勘探的有效手段之一,可以增加成功率,减少盲目性。但必须强调,不应单独运用石油地球化学资料,应该结合其他资料。如上述举例中,需要充分地分析地质资料,特别是断层作用和褶皱作用的时间是早于还是晚于生油期,这关系到油气评价。

在一个盆地钻探阶段,特别是出现油气显示之后,借助于石油地球化学手段,可以获得生油岩的成熟度、沉积热速率与热历史的概念,进而帮助确定某一层系的生油期或生气期。将产出的油、气按相似性划分为不同的组合,并确定盆地中每一类油、气的可能源区,以及油气运移途径,结合石油地质学和地球物理资料,就可以有效地恢复一个沉积盆地油气聚集过程,进而

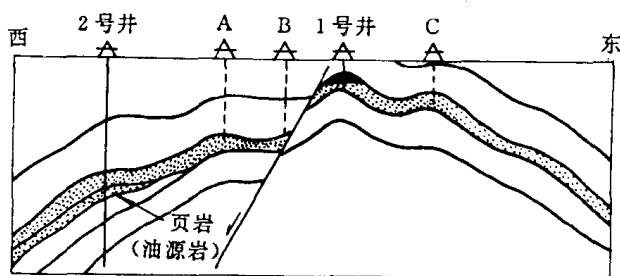


图 1-1 通过初期勘探阶段地区的假想横剖面
(据 Barker, 1975)

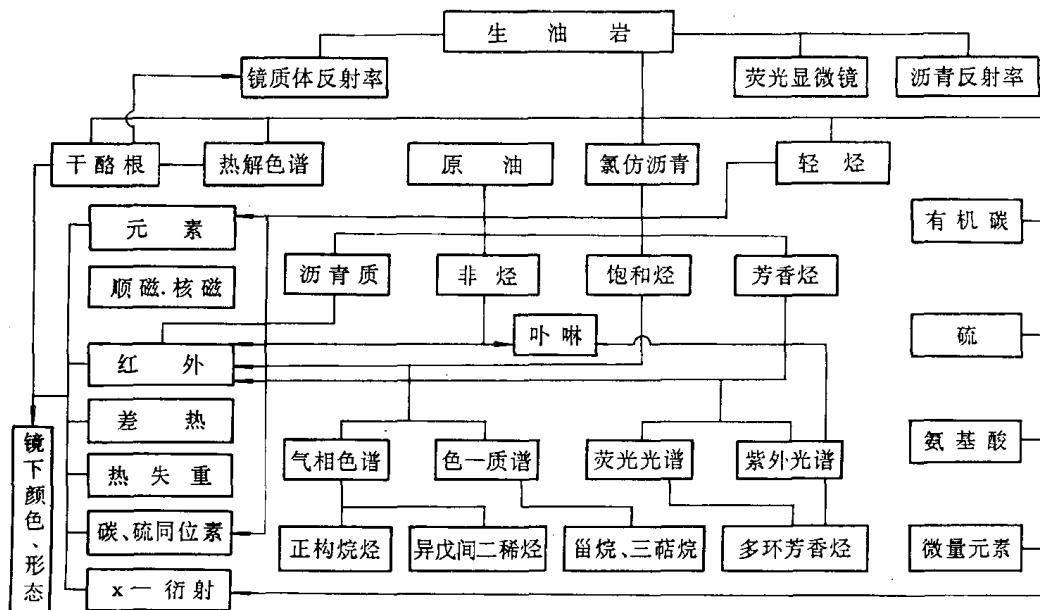


图 1-2 生油岩与石油分析流程图

通过各种计算方法,预测资源量和进一步勘探的有利地区。与此相反,也可以对一些非含油气盆地作出否定,避免再度盲目钻探,作无效的投资。

在大多数盆地的油气勘探中,应该把石油地质、地球物理和石油地球化学等有机地结合起来,在不同的勘探阶段协调配合、综合解释、取长补短,以供选区定点,增加钻探成功率,减少投

资风险性。

随着石油成因理论研究日益深入和石油地球化学实验分析鉴定技术的迅速发展,新的仪器和分析技术不断引进到这个领域。通过分析岩石中有机质的丰度、性质、类型、结构及其特殊成分来判断生油层,进行石油之间或石油与生油岩的对比。例如色谱仪对烷烃分布的研究;红外光谱对芳烃和沥青的各种基团性质的研究;色谱—质谱联用仪对 C_{27} 以上环状化合物的研究;同位素质谱对碳、硫、氢稳定同位素的研究等等,有关石油地球化学的分析流程也在不断发展和改进。目前我国采用的生油岩与石油的分析流程见(图 1-2)。

第二节 石油地球化学勘探的发展简史

没有确切的证据说明什么时候开始应用地球化学的原理进行石油勘探。

一、油源岩和油气垂向运移的概念

J. 纽伯里(John Newberry, 1860)指出哈密尔顿群(Hamilton)沥青质页岩是宾夕法尼亚石油的油源岩,后来他又和其他人强调俄亥俄州和肯塔基州的石油,应该到与黑色页岩接触的砂岩中去找。

T. 斯特里、亨特(T. Sterry、Hunt, 1861)在提出背斜理论最早概念的同时指出:“通过加拿大西部半岛,终止在恩尼斯基伦的沿背斜轴线分布的井,所见到的石油,毫无疑问是从含角石的石灰岩运移上来的。这些石油比同时渗入多孔地层的水更轻,所以进入地层较高部位,即背斜轴的顶部,在那里聚集了相当面积的石油,并通过离地面几米覆盖着的哈密尔顿群页岩的垂直裂隙到达地面,形成这一地带的油泉”。石油起源于沥青质源岩层并运移到储集层的原理在 1926 年已完好地建立。

P. D. 特拉斯克(Parker D. Trask, 1942)发表了他对 35000 个美国各产油区的分析结果,搞清了很多关于与产油带有关沉积物的地球化学特征。但由于没有现代色层分离和分析技术,去鉴别源岩中的石油和肯定的鉴定油源岩的方法,直至 1956 年亨特、詹姆森(Hunt and Jamieson)首次发表了原油和源岩抽提物经过色柱层分离的对比,才研究证明了储层中石油实际上是页岩和碳酸盐岩生成的。

二、碳比理论

把煤的变质作用与石油的产状建立相关性的碳比理论,19 世纪末在 H. D. 罗杰斯(Rogers)的一系列论文中逐渐得到发展。怀特(White, 1915)指出美国东部油田是与煤固定碳含量小于 60% 的地区有关;在固定碳 60%~65% 范围的地区发现了气田;固定碳接近 70% 地区无油、气,这种理论首次指出石油和天然气聚集受变质作用的控制。碳比理论的基本概念是正确的,成油带大致相当高挥发分烟煤阶段,该煤阶结束时,源岩中石油生成终止;近低挥发分烟煤阶段末端,大量甲烷生成也结束了。虽然碳比理论是鉴别源岩的关键,但很难实现,因为地表煤样不能用来说明地下沉积物,通常地下样品已受到较高温影响,尤其从钻井岩屑中获得合适的煤样很少,更无法在井下取得定碳比的精确计算。

格兰斯奇和艾斯玛(Gransch and Eisma, 1970)通过测定沉积物中不溶有机质的定碳比值解决了这个问题。他们用有机溶剂处理岩屑样品,除去可溶沥青、用 HCl 除去碳酸盐碳,除尽

后的残余部分,在空气中燃烧获得总有机碳(C_t);在最大温度为 900°C 的氮气中燃烧,得到挥发分有机碳;总有机碳和挥发分有机碳之差等于无挥发分有机碳或称残余碳(C_r),无挥发分碳与总有机碳之比(C_r/C_t)与计算煤的定碳比是相同的。这项技术使得测定任一钻孔随深度变化的沉积物中干酪根的定碳比值成为可能。

不同的干酪根组分(脂质体、镜质体等等)在成熟时产生不同的非挥发性馏分。怀特用煤的定碳比,其大部分是镜质体,而干酪根组分是多变的,因此,如果分析镜质体或脂质体颗粒的 C_r/C_t ,将会得到最好的效果。

三、地面地球化学勘探

最早可能出现在 1929 年,G. 劳布梅耶(Laubmerer)发明了有关仪器,计划化验土壤气的烃类作为地下石油聚集的一种指标。与此同时,年轻的苏联核物理学家 V. A. 索柯洛夫(Sokolov)也在试验地面勘探的方法;1930 年他和 M. G. 格里维奇(Gurevitch)发明了一种仪器,测量铀系元素放射性分裂时释放出来的氦气和钍射气。索柯洛夫发现:如果在油藏上面存在微油苗,他们能改变地表土壤吸附放射性气体的百分含量,他们的仪器能显示这种差别,在整个格罗兹内油田和巴库油田做了试验,并发现某些地面证据,能够识别地下油藏。于是索柯洛夫把直接灵敏地分析甲烷和重烃的方法与这种放射性调查结合起来,这就导致以后苏联所热衷施行的地面地球化学勘探程序。在索柯洛夫的影响下,1938 年美国的罗赛尔(Rosaire)和霍维茨(Horvitz)创办了一个地面地球化学勘探公司,但没有能够准确指出石油的聚集,只能作为区域的“工具”。在历史上,地面勘探是发展所有地球化学勘探的重要推动力,早期的地球化学家很快认识到地下的方法象地面一样能用于勘探,以致今天研究钻井岩屑、岩心和地下流体比地面勘探更多。

我国近地表油气地球化学勘探已有 30 多年历史,特别是近几年发展较快;而石油地球化学应用于地下油气勘探仅是最近 10 多年。在本世纪 50 年代末至 60 年代初,生油岩常规项目仅有五项,即有机 C、发光沥青 B、氯仿沥青“A”、二价 S 和二价或三价 Fe,被称为“五线谱”,而现在却达到 30 多个项目,新指标不断涌现。

国外已把“石油地球化学勘探”列为与“地球物理勘探”同等重要地位,而我们在油气勘探中应用还很不普及。原因是这一学科比较年轻,不少人还很不熟悉,往往把它仅看作单纯的生油岩研究和资源评价,最终成果是资源量。实际上资源量由于计算方法和参数选择存在较多问题,目前所谓“资源量”仅能作为相对量或近似量而不是绝对量。

应用有机地球化学资料(生油岩类型、热历史与有机质成熟史,油气生成、运移及与聚集保存条件在时间和空间上的匹配等),结合地球物理和地质资料,可以有效地综合评价含油气盆地远景。根据世界油气田勘探的统计,进行这种综合评价,其勘探成功率可高达 $1/3$ 。统计结果还表明,在有机质未成熟区勘探成功率仅 $1/20\sim 1/40$;有机质成熟区为 $1/2\sim 1/4$,勘探成功率提高了 10 倍,而过成熟区主要是找气。例如北海裂谷盆地在成熟的生油凹陷内钻探成功率为 $1/3$,大油气田都位于生油凹陷中心附近,因为那里的油源充足;而成熟区以外的钻探成功率仅 $1/30$ 。国内也有例可举:

(1)华北廊坊—固安凹陷,生油岩厚度大、有机质丰度高,但大量勘探的效果并不理想;从石油地球化学研究得知,该区地温梯度低($2^{\circ}\text{C}/100\text{m}$),生油门限约为 2700m,但大部分生油岩埋藏都浅于 2700m,有机质尚未成熟,还没有转化成大量石油。

(2)过去曾经有人提出“大庆下面找大庆”，从石油地球化学的观点看是不妥当的，因为大庆的地温梯度较高，约4~5℃/100m，石油的下限深度约为2500~3000m，深处已不可能存在液态石油，但寻找天然气藏却是有远景的，近年来在深处找到高产天然气，证实这个观点的正确性，说明大庆下面不是大庆而可能是四川型大气田。

(3)过去认为我国东部碳酸盐岩地区的生油层埋藏深、地质时代老、古地温高，经历多次构造变动和岩浆活动，有机质热演化程度高，只能找天然气藏，失去寻找原油藏的前景。1980年江苏句容盆地下三叠统(T₃)灰岩储层中产出海相工业油流，经油源对比属于自生、自储类型，和西南地区同时代的高成熟海相原油相比较，句容原油应属于低—中等成熟度；以后又在它的上覆层位(T₂)发现未成熟的碳酸盐岩，进一步证实原油和生油岩成熟度均较低，说明不同的碳酸盐岩分布地区热演化程度不同，分别具有含油或含气前景。

近20年来，随着分析技术的迅速发展，石油地球化学的研究和应用在油气勘探中也获得迅速进展，它可以详细研究整个沉积盆地中各种类型的烃类分布；油源岩的鉴定；原油之间对比，以及原油与油源岩的对比。应用地球化学资料或者结合计算机模拟和资料处理，对盆地的评价以及区域有机质的成岩作用和变质作用已作为评价油源岩和检测储层中油、气的重要手段。没有适当的生油和聚集条件，仅有合适储集岩和良好的构造或地层圈闭是没有价值的，甚至在一个潜在的含油、气远景盆地半定量评价时，了解盆地中石油的成因，运移和聚集也是很有意义的。

第三节 有机质及其干酪根

石油是有机质生成的。据L. G. 威克斯(1958), J. M. 亨特(1961), E. T. 迪更斯(1965)粗略统计,三大类沉积岩中的有机质平均含量分别为:页岩2.1%,碳酸盐岩0.29%和砂岩0.05%。沉积岩中有机质总量接近 $3.8 \times 10^{15}t$,其中页岩为 $3.6 \times 10^{15}t$,煤和石油分别为 $6 \times 10^{12}t$ 和 $0.2 \times 10^{12}t$,页岩中所含有机质占沉积岩总有机质的95%以上。

(图1-3)展示了有机质生成石油和演化的全部过程:一些烃类是从活的有机体在它们的生命活动过程中形成的,在它们变为石油的一部分之前经历了微小的变化。其他烃类由细菌残余物和类脂化合物、蛋白质和碳水化合物的早期成岩作用形成;大部分石油烃类,可能

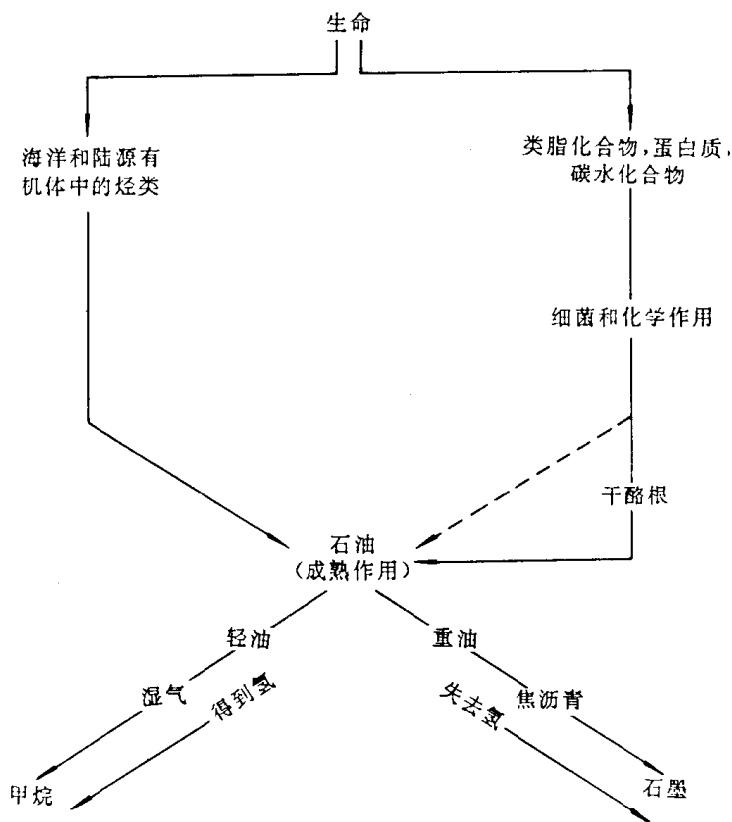


图1-3 石油生成和成熟作用
(据J. M. 亨特改编)

80%~95%是由干酪根随温度和时间的热转化作用而形成。把这种过程归咎于深成热解作用期间的成熟作用和热演化作用。在石油形成之后,它在源岩和油贮中继续经历热演化作用,最终主要形成甲烷加焦沥青和石墨。各演化阶段石油和天然气的百分含量分布见(表 1-1)。

值得提出的是除了干酪根热降解成油为主外,有些母源物质如树脂体、葡萄藻(丛粒藻)等的生物聚合物可直接早期成油,据报道葡萄藻活体内可含 30%~75%的石油烃类,完全可以成为低成熟油的直接油源之一。

泥质生油岩的有机质中,10%为可溶于溶剂的沥青馏分,包括许多类型的化合物,简称“抽提物”,其余约 90%是高分子量的不溶聚合物,称为“干酪根”,它是沉积岩中含量最丰富的有机质。

从干酪根形成沥青就是石油生成的过程,由于干酪根生成沥青而使沥青总量增加。其后,部分沥青馏分运移并聚集成原油。干酪根在岩石中占有有机质的绝大部分,在形成沥青中起主要作用,所以干酪根组成随深度的变化,可为石油的逐渐生成提供重要的指标。

对干酪根结构有两种观点:一种认为干酪根具有一定的结构,可以用一定的模式来表示;另一种认为它是由生物体演变成杂乱的地质聚合物。近来用溴化硼打开德国梅塞尔油页岩干酪根的醚键,分离出不少生物标志化合物,如来自太古细菌的 C₁₀间戊二烯化合物等,证明后一种认识更符合实际。其进一步的认识是沥青质的结构与干酪根的结构相仿,可以把沥青质看作是干酪根的小碎片,而烃类又是沥青质的小碎片。

表 1-1 各演化阶段石油和天然气分布

演化阶段	气(%)	油(%)	沥青、非烃(%)
成岩作用≤50℃	7	9	40
深成热解作用≤200℃	82	91	60
变质作用≤250℃	11		痕量,较高分子

(据 J. M. 亨特,1979)

一、干酪根的性质

从岩石中分离出来的干酪根呈褐色或黑色片状、粉粒状等固体,不溶于无机或有机溶剂。在显微镜下观察,干酪根一部分是无定形的,并伴随有原始有机质(藻类、孢子、花粉、植物纤维等)。从化学结构看,干酪根是由至少 6 个环以上的多环核组成;核是含氮或硫的多环核或杂环,核与核之间由脂肪链或杂原子链连接,核与链有时带有官能团,所有的核、链、官能团构成三维大分子。在此综合体内多环芳核是骨架,连接它们的饱和链的长度变化很大,从一个碳原子(甲基)至 30 多个碳原子(蜡),连接的杂原子及其他官能团多是含氧的,如羧基、羰基、酮、醚等,杂环中尚有含 4 个碳原子及 1 个硫原子的噻吩(Tissot,1978)。

二、干酪根的演化

干酪根是由生物有机质在沉积岩中经过化学重整及聚合后形成的,是在较低的温度下生成的。随着埋藏深度的增大,达到一定温度值后,干酪根的化学结构按热动力平衡的规律发生变化,这就是热演化(热降解)。在热演化过程中,核是干酪根中的相对稳定部分,而官能团及饱和链则是不稳定部分,首先是含氧官能团的脱离,生成二氧化碳和水;然后是含氢量减少,此时 H/C 明显递减,而 O/C 变化不大,生成液态烃,再生成轻质烃及气态烃(Tissot,1977)。干酪根的演化可分三个阶段:

(1) 未成熟阶段 生油气量几乎为零,但在此阶段干酪根除掉一部分含氧官能团外,还生

成一定量的胶质、沥青烯等重质组分。

(2) 成熟阶段 是干酪根生油的主要阶段,在此阶段干酪根大量热降解生成油、气,而生油、气量随埋藏深度的增加而越来越多。

(3) 变质阶段 干酪根热降解达最高峰,并伴随着原油热裂化为凝析油及天然气。

三、干酪根的主要研究方法

干酪根的研究方法较多,可大致归纳为两大类:

1. 用岩样直接研究干酪根的方法

主要有热解色谱、反射率和定碳比。热解色谱应用很广,对干酪根生油潜力评价有实际意义,将热解产物进行质谱鉴定,可更全面地了解干酪根的结构组成。镜质体反射率可作为判断生油岩成熟度的有效指标。定碳比(固定碳)在干酪根类型相同情况下,能判断干酪根的成熟度;在成熟度相同情况下可以鉴别干酪根类型,其测定方法是用盐酸除去岩石中的碳酸盐矿物,并将可溶有机质抽提干净,然后用燃烧法测定岩石中干酪根的总有机碳(C_T),将另一份岩样在氮气下加热到 900°C 经 90min 后,再测定残余有机碳(C_R),而 C_R/C_T 即为定碳比,这种方法简便、迅速,用样少。

2. 从岩样中分离出纯干酪根研究方法

(1) 干酪根分离 一般方法是先将岩石粉碎过 100 目筛,并抽提净可溶有机质,用 HCl 和 HF 反复处理,除去碳酸盐、部分硫化物、氢氧化物和硅酸盐等矿物,然后将样品与重液充分搅匀,在离心机上进行分离,将浮起物取出,反复进行搅拌—分离,最后过滤,洗涤烘干获得干酪根。

(2) 干酪根的研究方法 属于这类方法很多,主要有显微镜或电镜扫描鉴定、镜质体反射率、元素分析、碳同位素、有机差热、热失重、自由基测定、红外光谱和 X 光衍射等。应用这类方法可以详细地测定干酪根的化学及物理性质,但由于分离干酪根的操作冗繁,不便于分析大量样品。

第四节 地表样品与井下样品

风化淋滤、水洗菌解使暴露地表的生油岩中有机质遭到严重破坏,尤其是风化剥蚀速度缓慢的碳酸盐生油岩。据报道:在石灰岩上,通过风化每形成 1cm 厚土壤要 1 千年,而有的地区需要时间更长,例如南斯拉夫灰岩地区形成 1cm 厚土壤要 2 万年。南京土壤研究所和广西岩溶研究所研究结果:在灰岩地区,每形成 1cm 厚土壤需要 1.3~3.2 万年,同时要消耗 6m 厚岩层;而当灰岩上有一定厚度土壤覆盖时更会影响风化剥蚀继续进行的速度。

地表露头与井下样品相比较,有以下特征:

一、有机质丰度和环境指标降低

(1) 据川西北中坝地区中三叠统井下样品与地表露头相比较,井下样品的有机碳比地表样品高达 2.1~3.9 倍;环境指标 K 值(铁还原系数)高 1.8~12.8 倍(表 1-2)。

表 1-2 川西北中坝地区井下样品/地表露头的对比表

层位	川 22 井			黄连桥剖面			井下/地表(倍)	
	样品数	C 平均(%)	K 平均值	样品数	C 平均(%)	K 平均值	C	K
T ₂ L ⁴	4	0.117	0.806	12	0.030	0.063	3.9	12.8
T ₂ L ³	5	0.130	0.851	5	0.048	0.089	2.7	9.6
T ₂ L ²	27	0.135	0.496	9	0.064	0.279	2.1	1.8
T ₂ L ¹				3	0.085	0.134		

(据地矿部)

(2) 据苏浙皖地区不同地质时代($\epsilon - T_1$)统计,井下样品与地表露头的有机碳值对比,除 ϵ_3 差值为零外,其余最大可差 5 倍之多(图 1-4)。

即使井下岩心样品存放时间较长,其残留烃含量也会降低、组分发生变化。大庆油田研究院曾作过试验:将古 12 井刚从井下取出的岩心样品,快速粉碎进行定量和热解色谱分析,获得生油岩中原始残留烃的近似含量和正烷烃组分谱图(图 1-5A);将该粉碎样品在自然条件下存放 40 天左右后,在相同条件下进行分析,发现残留烃损失达 30mg 烃/g 有机碳,损失的主要是 $nC_4 - nC_{11}$ 的轻烃组分(图 1-5B)。

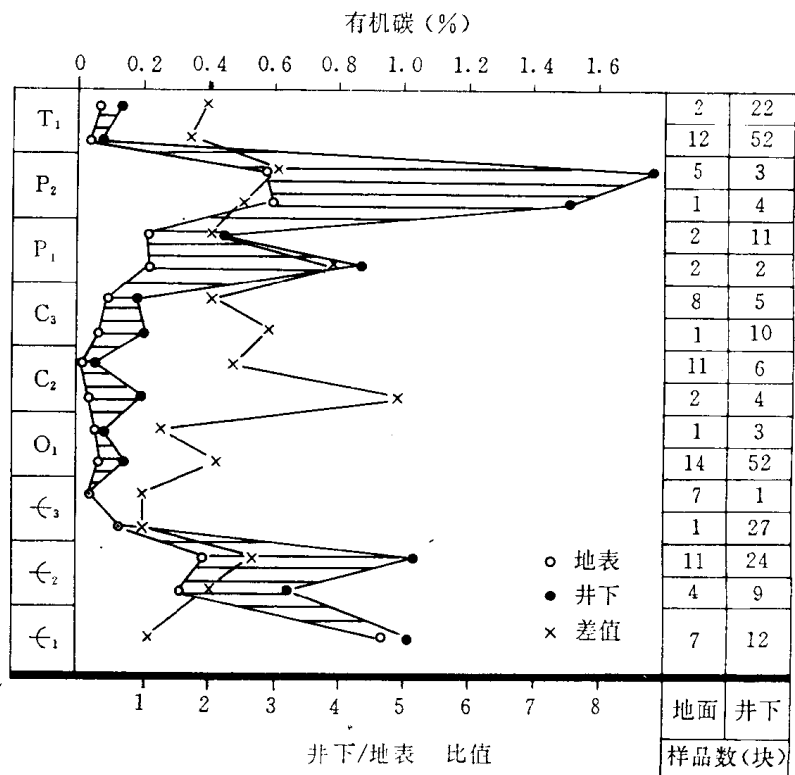


图 1-4 苏浙皖地区不同层位有机碳值井下/地表的对比

(徐伟民,1985)

(注 P₂ 为泥质岩,其余均为碳酸盐岩;据地矿部数据编制)

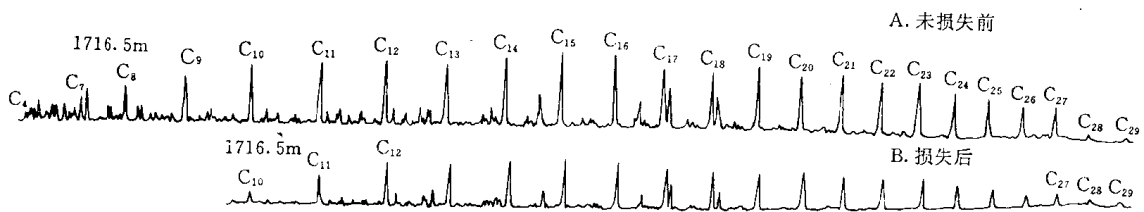


图 1-5 热解岩样轻烃损失对比色谱图

(据韩方等,1984)

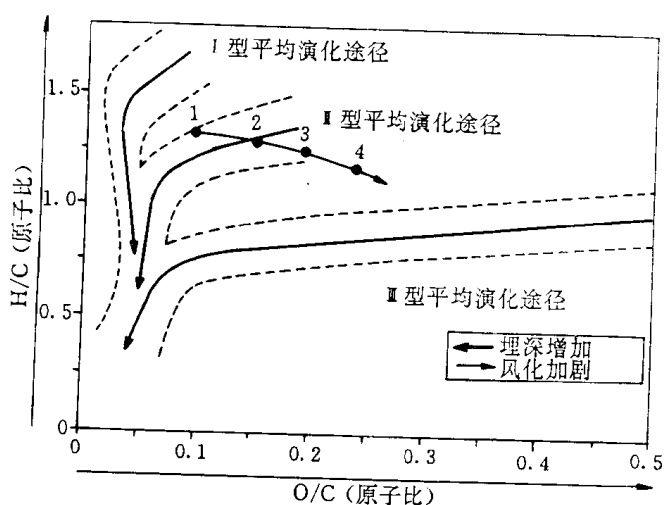


图 1-6 一个 II 型干酪根由于风化程度加深引起的在 Van Krevelen 图上的移动 (据 B. 杜朗)

(离地表: 1—5.3m; 2—4.8m; 3—1.0m; 4—0.5m)

型干酪根向 III 型转化; 进一步推测至地表, 则 II 型干酪根可以转化成 III 型。由图可知, 在距地表 5m 深处才能保持干酪根原来类型, 但野外地表采样一般达不到这样的深度。莱塞尤瑟 (Leythaeuser, 1973), 克莱顿和斯威特兰 (Clayton and Swetland, 1978) 曾研究了有机质的风化效应, 研究结果表明: 风化效应是高度变化的, C_{15} 烃类和总沥青 50% 损失能发生在深度到 3m 处。

三、饱和烃气相色谱图的形态变化

(图 1-7) 为相同层位以色列的白垩纪森努阶碳酸盐生油岩, 有机质含量高达 15%, 主要为海相藻类, 也含一些陆源成分。饱和烃含量从地表几乎为零至 Amiaz 增加到 120mg/g_{cor}, 尽管采自不同地点的 4 个样品经受的热历史不同, 但地表样品中有明显来源于高等植物的组分, 在 Ein Said 和 Amiaz 的样品中则几乎完全消失, 后者未分离的驼峰及正烷烃包络线向低碳数移动。地表样品 CPI 为 2.5, Shekef 的 CPI 为 1.5, 而 Ein Said 和 Amiaz 的 CPI 接近 1, 说明从地表至井下随着热演化程度的加深, 饱和烃气相色谱图的形态变化反映了有机质类型的变化。这是一个从地表至井下, 生油岩由不成熟至成熟阶段的实例。

二、有机质类型变差

(图 1-6) 展示了巴黎盆地下托尔辛阶的有机质, 由于越接近地表, 风化淋滤程度越深, O/C 比值有相当大的增加, 而 H/C 比值稍下降, 氧化结果使 I

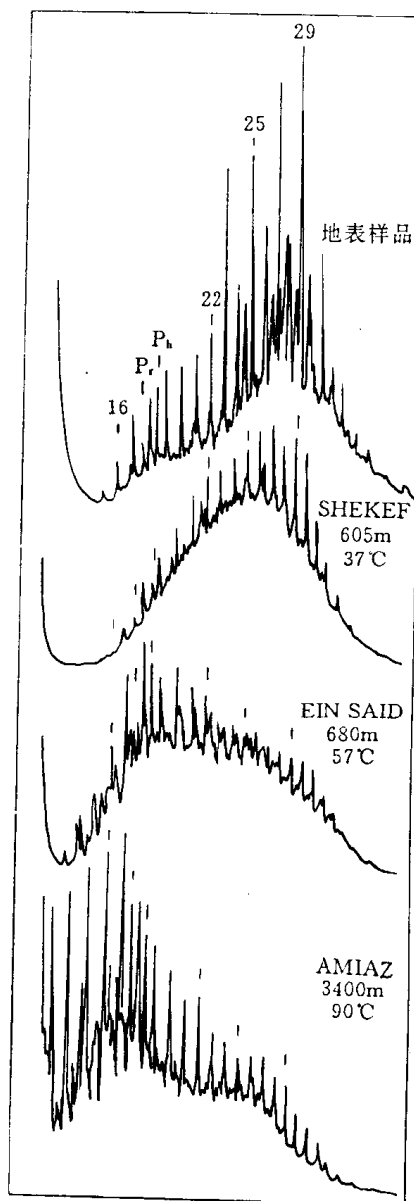


图 1-7 4 个 SBR 样品饱和烃气相色谱 (据 E. Tannenbaum, 1984)

四、生油岩的颜色变化

通常认为“暗色岩类”是生油岩,这只能说有一部分确实如此,因为例如红色一般代表氧化条件,有机质含量低;但有些黑色页岩也只含少量有机质,这种黑色是由于软锰矿(MnO_2)或其他无机物质引起的。

特拉斯克和巴特诺德(Trask and Patnode, 1942)首先对生油岩进行了广泛的研究,发现生油岩的特征与颜色没有关系。虽然 C/N 比有一些希望,但他们也没有发现有机质含量与化学成分有任何联系。例如阿尔伯达的绿色 Ireton 页岩和黑色 Duvernay 页岩,矿物含量相同而有机碳含量不同,前者约 0.1%,后者大于 5%,大多数源岩是在灰色页岩范围内,具有 1%~2%的有机碳和几百个 ppm 烃;黑色钙质页岩的有机质和烃类含量都很丰富,其中有些页岩,像阿尔伯达的 Nordegg 页岩部分是油润湿的。灰岩和白云岩经常仅含有来自藻体等浮游生物的非晶形有机质,烃类生成的效率比较高,具有好源岩的烃含量,一些浅棕色碳酸盐岩具有相对高的原生烃含量。纯白色的结晶碳酸盐岩,即使有原生烃一般也很少。由此可见,应用颜色作为烃源岩的有机质丰度指标,必须有分析资料相配合。

Fe^{II}/Fe^{III} 比率是沉积和早期成岩作用时沉积物中存在的氧化—还原条件最敏感的指标之一,比率较低是较强的氧化环境;比率较高为较强的还原环境。铁在沉积中广泛分布,以致除有机质外,对岩石颜色起作用的主要因素,麦卡锡(MacCarthy, 1926)发表了 Fe^{II}/Fe^{III} 比率与沉积岩颜色的相互关系:红色页岩为 0.2,黄色、浅灰色为 0.2~0.5,绿色、蓝色 0.5~5.0,黑色 5~12。当有机质缺乏时,仅 2%的三价铁就会掩盖所有的其他颜色;当干燥时,蓝色页岩通常看起来像灰色;由于 Fe^{II}/Fe^{III} 比率的少量变化就能够产生几种颜色,所以在沉积物中出现杂色。取自红海底部的沉积物样品显示红、黄、橙各种美艳的颜色,超过几厘米深度显示棕色条纹。当带红色沉积物进入还原环境,也能产生杂色页岩。一些黑色和深棕色页岩或灰岩,它们的颜色除有机质起作用外,应较多的归于硫化铁或其他重金属硫化物或氧化物。

综上所述,由于风化淋滤等影响,地表露头与井下样品相比较,前者有机质丰度降低,有机质类型和性质变化均较大。因此,在使用地表露头地球化学分析数据,尤其是与井下样品地球化学指标对比时,更应注意这种变化。过去碳酸盐岩分布地区的大量样品,特别是中、古生界多采自地表露头区,应用这些样品的地球化学分析数据,其结果是可想而知的。

五、油苗的风化

油苗的出现,意味着该区存在油源层;不少大型油苗代表第三次运移,即从石油聚集再运移。世界上重要的产油区很多仍然是通过地面油、气苗而发现的,例如在伊朗每一个油田的发现都是与地面油苗或气苗有关(Link, 1952)。油苗的意义在于尽可能减少不断增长使用的高度复杂仪器和不断减少地面地质调查。

当石油渗出地面后,经历了一系列的化学和物理变化,大大地改造了它的外观和组成。它们经历了下列同时发生的变化:

(1) 易挥发的烃类挥发作用 在石油到达地面的最初两个星期,它失去大约直到 C_{15} 的烃类,相当于沸点到 250℃ 的馏分;在随后几个月中,则失去另外的烃类,大约直到 C_{24} 的烃类。

(2) 水溶液的渗漏 大部分溶解的氮、硫和氧化物伴随着某些较轻的芳香烃随着地下水渗出。

(3) 微生物降解作用 随着微生物活动环境的适宜程度,某些异链烷烃和环烷烃被不同程度地氧化。

(4) 聚合作用 包括除去水、二氧化碳或氢之后,某些中等到较大分子联合形成很大的复杂结构。

(5) 自动氧化 石油的很多组分吸收阳光和氧,结果形成氧的聚合物;长期暴露在空气和阳光中,油苗能吸收多达6%的氧。

所有这些作用导致石油变稠或固体化,直至转化为沥青、沥青岩,最终转化成焦沥青。(表1-3)列举马拉开波湖附近收集来的油苗样品;样品1位于油苗涌出活动带,样品2、3代表离活动带较远、风化较厉害的沥青,而样品4离油苗出露处最远(Dickeg and Hunt,1972)。这些样品在有机溶剂中,溶解度减少与固定碳增加和氢含量的减少明显一致。

表 1-3 委内瑞拉梅内·格兰德风化油苗

样 品 号*	1	2	3	4
在正庚烷中的溶解度(湿重%)	78	43	5	0
在二硫化碳中的溶解度(湿重%)	99	78	52	0
碳 比**	6	10	28	82
H/C 原子比	1.63	1.52	1.36	0.6

* 号数较大是更风化的样品,离油苗源更远。

** 非挥发的有机碳与总有机碳的比值。

(图1-8)表示云塔盆地几个硬沥青样品氧含量的增加;这种比较包括从深的矿井中取的流体沥青,新鲜的未风化和高度风化的固体硬沥青。风化较厉害的样品有较少的氢、较多的氧和较高的沥青质含量。风化油苗的这些观察,对评价地表油苗与可能的地下石油聚集的关系是重要的。

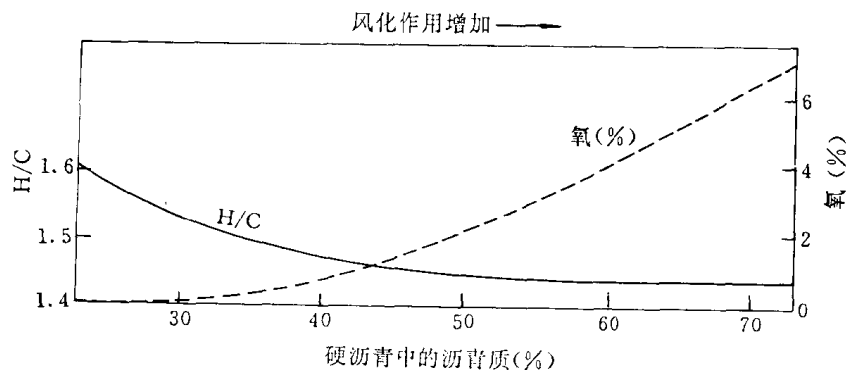


图 1-8 犹他州云塔盆地中硬沥青样品风化作用

(据 J. M. 亨特, 1979)

共 10 个样品,从左边液体硬沥青到右边高度风化的硬沥青,随着风化作用的增加,硬沥青的含氧量增加