

華北北部中—上古界

HUABEIB

EIBUZH

NG-SHANGYUANGUJIE

SHIYOU DIZHIXUE

石油地質學

郝石生 高耀斌 張有成 陸克政 等著 ●



HUABEIBBUZHONG ●

SHANGYUANGUJIE

SHIYOU DIZHIXUE

石油大學出版社 ●

前 言

我国有近300万平方公里的碳酸盐岩分布区,地层累积厚度可达万米,其油气潜力长期为人们所关注。在我国油气勘探急需开辟新领域的今天,加强碳酸盐岩油气生成演化的研究及碳酸盐岩区的油气评价工作无疑是十分必要的。本书系对华北北部中-上元古界这一以碳酸盐岩为主的古老层系中油气生成演化及综合评价的研究成果。该成果原为我们所承担的石油工业部的科研项目(1984—1987),已于1987年12月通过部级鉴定。鉴定组成员有:地质矿产部原总地质师、学部委员关士聪,石油工业部地球物理勘探局袁秉衡高级工程师,中国地质大学北京研究生部陈发景教授,地质矿产部石油地质研究所张抗高级工程师,石油工业部科技司石宝珩地质师,华北石油管理局吴华元高级工程师,华北石油勘探开发研究院梁狄刚副院长,北京石油勘探开发科学研究院程克明、徐志川高级工程师,石油大学(北京)研究生部张家环、张厚福教授、田崇鲁副教授。鉴定会上,与会专家学者对研究成果作了充分肯定,同时也提出了一些宝贵意见。在本书成稿时作了修改,并将有关热解生烃动力学的研究收入第一篇中。在石油大学出版社的热情支持下,得以与读者见面,希望能促进碳酸盐岩油气生成的研究,并对我国碳酸盐岩地区的油气评价和勘探工作能有所裨益。

本书共三篇十章。第一篇,碳酸盐岩油气生成演化的热模拟实验及动力学研究,通过对碳酸盐生油岩及其干酪根进行三种方法的六组系统热模拟实验,建立碳酸盐生油岩热演化模式,给出较全面的确定成熟、高成熟阶段下限的地球化学指标;并对 C_6 — C_{16} 范围的轻质烃产率的确定作了尝试,对碳酸盐生油岩热解生烃动力学进行了探索。第二篇,华北北部中-上元古界区域地质特征,包括地层、构造特征及构造演化史的研究,是油气评价的地质基础。第三篇,华北北部中-上元古界石油地质特征及原生油气远景,从原生石油显示的分析入手,继而对烃源岩有机地球化学特征、储盖层特征进行定量研究,然后结合油气演化史的研究分区进行油气远景综合评价,指出了勘探的有利地区。

研究工作在郝石生教授的主持下进行,参加研究工作和撰写的有:热模拟实验及动力学研究,张有成、高耀斌、郝石生;区域地质研究,陆克政、温献德、戴俊生;油气评价研究,高耀斌、卢学军、张有成、郝石生。全书由郝石生教授审定。

华北石油勘探开发研究院生油室、北京石油勘探开发科学研究院实验中心、大庆石油勘探开发研究院生油室、胜利油田地质科学研究院化验室、石油大学(华东)勘探系及炼制系、中国科学院化学研究所、北京石油化工研究院等单位在样品分析方面给予了大力协助,孙瑾同志绘制了所有图件,谨致衷心感谢。

最后应该指出,本书中热模拟实验的研究完成于1985年,是根据我国海相碳酸盐生油岩热演化程度普遍较高的实际而设计的,生物标志物的演化涉及较少;油气演化史的研究中,古地温的研究还不深入;并且,由于我们的学术水平所限,书中缺点和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

目 录

第一篇 碳酸盐岩油气生成演化的热模拟实验及动力学研究	1
第一章 碳酸盐生油岩热模拟实验基础、方法及实验.....	2
第二章 碳酸盐生油岩热模拟实验成果.....	13
第三章 碳酸盐生油岩及其干酪根的热解生烃动力学研究.....	40
参考文献.....	51
第二篇 华北北部中-上元古界区域地质特征	54
第一章 华北北部的中-上元古界	54
第二章 区域构造特征.....	62
第三章 构造演化史.....	85
参考文献.....	107
第三篇 华北北部中-上元古界石油地质特征及原生油气远景	109
第一章 中-上元古界的原生石油显示	109
第二章 烃源岩有机地球化学特征.....	118
第三章 储盖层特征及生储盖组合.....	134
第四章 中-上元古界的油气演化史及油气远景	147
参考文献.....	161
图版说明	162
图 版	

第 一 篇

碳酸盐岩油气生成演化的热模拟 实验及动力学研究

我国海相碳酸盐岩地层油气潜力长期为人们所关注^[1]。近年来国内在碳酸盐生油岩热演化阶段界限确定方面做了不少工作^[2~8]。这些研究者根据油气在纵向上、平面上的分布，或根据热模拟实验先后提出了以热变沥青反射率、H/C原子比、平均层间距 d_{002} 以及岩石热解 T_{max} 为指标的划分界限，对碳酸盐岩地区的油气评价起到了一定的指导作用。但与粘土生油岩相比，碳酸盐生油岩热演化研究在国内外尚属薄弱环节，缺乏系统研究和一个全面评价碳酸盐生油岩热演化程度的客观标准。

我科研组84年承担了石油部科研项目“华北北部中-上元古界碳酸盐生油岩热模拟实验及油气评价研究”。经过三年工作，我们共进行三种方法的六组热模拟实验。利用色谱（GC、LC），红外光谱（IR），核磁氢谱（ ^1H-NMR ），元素（EA），反射率（ R_o ， R_oB ），热解（Rock-Eval），热解-气相色谱（Py-GC），同位素质谱（Isotopic MS），电子自旋共振波谱（ESR），X射线衍射（XRD）等近二十项分析手段对热模拟实验所得气态产物，氯仿抽提物，干酪根进行分析，总结碳酸盐生油岩热演化规律，建立热演化模式。所给出的确定成熟阶段（油带）、高成熟阶段（凝析油-湿气带）下限的各项地球化学指标，可供碳酸盐岩地区的油气评价参考使用。在密闭容器热模拟实验基础上，结合热解-气相色谱法热模拟实验，研究不同碳数范围的烃产率；在碳酸盐生油岩热解生烃动力学的研究中，提出热解生烃动力学参数计算的新方法——最优化方法，提高了计算精度，揭示了热解生烃动力学参数与油气演化阶段的内在联系，还比较了不同样品之间的差异，考察了矿物基质对干酪根热解成烃过程的影响。

第一章 碳酸盐生油岩热模拟实验

基础、方法及实验

一、碳酸盐生油岩热模拟实验基础、方法

1. 碳酸盐生油岩热模拟实验基础

热模拟实验方法是基于干酪根生油理论、化学反应动力学的时温补偿原理以及前人在粘土生油岩研究中大量工作所证实的实验室热模拟和自然演化的一致性。

近年来,一些研究者强调,未熟或成熟边缘的碳酸盐生油岩沥青/总有机碳值较高,沥青中富胶质、沥青质。认为它们和干酪根一样同是烃类的重要先质^{[20]、[21]}。T.G.Powell, (1984)根据对西加拿大泥盆系的研究提出碳酸盐生油岩早期生油、早期运移的观点^[22]。我们认为碳酸盐岩中沥青早期成油的观点值得重视,但干酪根生油仍是主要的方面。

干酪根向油气的转化主要涉及一系列在温度控制下的裂解和缩聚反应,它们遵循化学反应动力学的一般规律。在干酪根向油气转化过程中,热能(以温度表征)和受热时间是两个主导因素,其中温度尤为重要,压力是相对次要的因素^[18]。研究表明在油的生成过程中,压力的存在使油的产率略有减少,且减少的为极性化合物。据化学平衡的原理,在油向气的转化过程中,压力的存在则具延缓作用。我们不可否认油气生成过程中催化作用的存在,但它是一个相对次要的因素,利用干酪根所作大量的成功模拟证明了这一点。这样的认识对碳酸盐生油岩的研究是有益的。

碳酸盐生油岩的有机质基本来自盆内水生生物,陆源有机质的加入一般是少的。其有机质类型属I型或II型。因此碳酸盐生油岩研究的关键是丰度和热演化问题。大量统计表明,碳酸盐岩中有机质丰度低于粘土岩^[18~20],沉积环境的差异和成岩损失是造成碳酸盐岩有机质丰度低的主要原因。只有在沉积和成岩作用中富集和保存了一定数量有机质的碳酸盐岩才能成为生油岩。基于这一观点,并考虑到初次运移的机理,碳酸盐生油岩的丰度下限定为有机碳0.3%,沥青“A”100ppm是适当的。当然,丰度值与成熟度有关,高成熟和过成熟样品的丰度是相应降低的。

碳酸盐生油岩的热演化与粘土生油岩的热演化相比,在催化作用方面可能有所差别。J.M.Hunt (1968)指出,相同母质类型的条件下,碳酸盐生油岩中有机质的成熟作用可能要慢一些^[18]。这方面似有一些证据,但影响的程度尚不清楚。一般认为泥质碳酸盐岩的生烃潜力优于碳酸盐岩,这是因为泥质碳酸盐岩成岩较慢,有机质成岩损失不明显,并且在油气生成过程中粘土矿物可能起催化作用。当有少量的粘土矿物分散在碳酸盐生油岩中时,生烃过程仍可能有催化作用的参与;然而,较纯的碳酸盐岩的生油气潜力也是不容忽视的。J.C.Palace (1983)统计表明世界上某些最丰富的碳酸盐生油岩只含有很少的粘土。因此碳酸盐生油岩生成具有商业价值的石油及烃的排出不一定需要丰富的粘土含量^[21]。

周中毅等1983年研究了碳酸盐矿物中的包裹有机质。认为它们形成于成岩早期,有利于将生油物质保存到较高的成熟阶段^[3]。傅家谟等1983年据此进一步提出碳酸盐生油岩中

可溶有机质的三种形式——吸附、晶包、包体有机质，认为“保存作用”是碳酸盐岩中有机质演化的又一重要特征^[5]。

碳酸盐生油岩热演化模式的建立是碳酸盐岩区油气评价的基础之一。建立热演化模式的基本方法是有有机演化剖面法。使用这一方法要注意平面上有机质类型及地温梯度变化所产生的影响。由于不是总能得到同一生油层不同埋深的一系列样品，人们常常借鉴热模拟实验的结果。

根据化学反应动力学原理，温度和时间可以相互补偿。因此我们可以在实验室利用加热的方法（提高温度以缩短反应时间）来模拟自然界低温下漫长的油气生成过程。国内外大量的热模拟实验及其与自然演化的比较证实，热模拟实验较好地重复了有机质自然演化的过程。实验室模拟干酪根演化的每一步都是和自然演变相吻合的，从而揭示了二者具有相同的机理^{[7~12][18][23~29]}。

必须指出热模拟实验与自然演化之间也存在一些差异。首先，有机质在成岩阶段的变化难以很好地模拟。因为在这一阶段生物化学作用是非常重要的。用近代沉积物所作的模拟实验表明，其元素组成的演化途径不同于自然演化，富氧的干酪根更是如此。这一方面可能是二者去氧的途径不同。地质条件下，氧元素是以 CO_2 的形式除去的。而在实验室高温条件下，氧则更可能以 H_2O 的形式除去^{[23][27]}。另一方面，自然埋藏过程中，游离类脂可能束缚在干酪根中得到稳定。而在热模拟实验中它们却会因降解而失去^[28]。因此，实验室模拟应选用成岩作用基本完成的样品。还应指出，考虑到热模拟所生成沥青的继续演化，情况是复杂的。由于实验条件的不同，对于同一干酪根的同演化阶段，产物的组成和产率均会有所差异。

2. 热模拟实验方法

应用于石油地球化学的热解方法可分为三类：a) 密闭容器热解；b) 体积流热解（只检测产物数量，不加分离）；c) 热解-气相色谱，热解-质谱，热解-气相色谱-质谱等。热模拟实验通常涉及第一类方法，体积流热解技术更有利于确定烃总产率，而第三类方法则广泛用于研究干酪根的类型、产物组成和结构特点。

(1) 密闭容器热解

这类方法通常是在惰性气体中（充以 He 或 N_2 ）或真空条件下进行较长时间的一系列温度点的恒温热解。实验时，加热岩样、近代沉积物，或从它们中分离出来的干酪根、原干酪根或其它有机组分，甚至原始有机物。收集气、液产物，以及固态残余物（加热岩样或近代沉积物则需进一步分离出干酪根）供各种分析之用。

实验所用的容器多种多样。如耐热玻璃管（中温）、石英玻璃管（高温）、高压釜、不锈钢容器、铝瓶等。

这类实验的条件根据研究目的不同变化很大。温度范围从 $100\sim 1200^\circ\text{C}$ ，通常在 $250\sim 600^\circ\text{C}$ 间；时间从 1 直到 15000 小时；压力从真空条件直到 1500atm ($1\text{atm}=101325\text{Pa}$)。某些实验还考虑了催化作用因素。

有的研究者通过计算使反应室的绝对压力值足以达到地质条件下上覆沉积层的压力。但是由于未能考虑反应室的压力特点及其与地质条件下压力的符合性，结果所加的压力反而被提高了。

实验的样品通常是“干”的，但是近年来发展了一种“含水的热解”方法。该法被认为更接近自然条件^{[23][29]}。首先，研究者发现在水存在的条件下没有烯烃生成；此外，水的存

在可能抑制热解中水的生成,更有利于干酪根中的氧以 CO_2 形式除去。但催化裂解的速度可能因水的存在而变慢。密闭容器的热模拟(尤其是较低温度条件下)由于其初级裂解产物没有脱离反应区,与裂解相平行的缩聚反应及环烷烃的芳化可以提供氢的来源,只要有足够的时间,便可使热力学上相对不够稳定的烯烃通过加氢达到饱和。因此这一方法最有利于模拟自然地质过程。

密闭容器的热模拟也存在一些固有缺陷。首先,就产物的排出而言,这种方法与地质条件有一定的差异。地质条件下反应产物可以部分地排出。大多数岩石可以认为是天然多孔介质,在适当条件下对流体都具渗透性。此外,由于产物分离过程中的损失,该方法无法获取 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{15}$ 范围的轻烃信息。

(2) 体积流热解及热解-气相色谱、热解-质谱类

目前广泛使用的Rock-Eval是体积流热解的一种典型。这类方法常采用程序升温热解,热解产物在惰性载气的携带下直接进入检测器。该法用于模拟的优点是所需样品量小,可以准确地确定烃的总产率;缺点是该法不能了解在不同成熟度时烃类产物的组成。

为了弥补上述不足,有的研究者将热解-气相色谱、热解-质谱、热解-气相色谱-质谱用于模拟。通过液氮冷阱收集热解产物,然后进行分离鉴定。但是必须指出,这种方法由于反应产物立即脱离反应区,产物中存在大量的不饱和组分,且由于早期生成烃类未参与进一步的热演化,与地质条件有较大的差异。产物的组成并不能反映自然演化的真情情形。

二、实 验

1. 样品及其有机质类型

热模拟实验所用的样品为: a) 冀北拗陷中元古界蓟县系铁岭组黑色白云质泥晶灰岩。 b) 苏南句容拗陷三叠系青龙组深灰色泥晶灰岩。前者采自河北省宽城县塌山公社一采石场,其层位属铁岭组顶部;后者为华句13井岩芯,取样深度1199.0~1200.0米,层位属青龙组底部。分析数见表1-1-1。

由表可见两样品均属较纯的碳酸盐岩。X-衍射分析表明,在混入的少量陆源物质中粘土含量是很低的。铁岭组样品丰度较高,残余有机碳高达1.69%,这在国内较纯的碳酸盐岩中是罕见的。干酪根H/C原子比为0.76,热解 $T_{\max}$ 为443℃,沥青反射率已达1.21%,说明成熟度已属成油带晚期。从理论上讲,模拟实验最好用未成熟或成熟边缘的样品,这样可以模拟油气生成演化的全过程。但华北北部中、上元古界碳酸盐岩地层中已没有这样的样品存在。通过选择其中成熟度相对较低者进行模拟,仍可达到我们确定成熟阶段和高成熟阶段下限的研究目的。

为弥补铁岭组样品的不足,选择青龙组样品作为补充,该样品镜质体反射率为0.57%,干酪根颜色为深黄,热解 $T_{\max}$ 为439℃,H/C原子比为1.05,说明处于成熟边缘。族组成的中高沥青含量也说明这一点,是热模拟实验的理想样品;然而遗憾的是丰度较低,残余有机碳仅0.28%。

由于反映有机质热演化的指标几乎均受有机质类型的影响。因此,在讨论热模拟实验的结果之前有必要阐明模拟样品的有机质类型。下面从干酪根及生物标志化合物特征两方面来进行讨论。

(1) 干酪根镜下鉴定与扫描电镜观察

表1-1-1 模拟样品的岩石及地球化学分析数据

样 品	盐酸可溶物				有机质丰度				岩 样 解							
	总碳酸盐 (%)	CaCO ₃ (%)	MgCO ₃ (%)	总量 (%)	粘土矿物 (%)	C有机 (%)	沥青 A (ppm)	总烃 (ppm)	沥青 C (ppm)	T _{max} (℃)	S ₁	S ₂	S ₃	HI	OI	
铁岭组白云质灰岩	83.5	80.5	20.6	18.5	<5	1.89	2701	1632	358	446	0.25	1.33	0.32	79	19	
	95.3	94.1	1.2	4.7	<2	0.28	877	441	128	441	0.01	0.34	0.15	164	54	
青龙组灰岩	元 素				热 解				干酪根							
	反射率 %	C %	H %	O %	H/C 原子比	O/C 原子比	T _{max} ℃	S ₁	S ₂	S ₃	HI	OI	镜下颜色			类 型
铁岭组白云质灰岩干酪根	1.21	80.51	5.07	2.73	0.76	0.027	443	31.35	99.99	6.78	124	8	棕 色			I
青龙组灰岩干酪根	0.67	59.31	5.18	6.47	1.05	0.082	439	29.38	167.84	13.7	290	23	深 黄			I

镜下观察是区分有机类型的基本手段。干酪根显微镜下照片见图版 I。

铁岭干酪根由无定型的海绵状有机质组成。尽管 B. Durand 提出无定形体并不确定和哪种有机质类型相联系,但联系到中、晚元古代时有机质主要来源于低等生物和藻,所以这种无定形有机质可能是藻成因的。在扫描电镜下,铁岭干酪根呈微米级大小的细粒群体出现,这在腐泥型有机质中是常见的,是腐泥化作用的结果,说明是受到细菌侵袭的微植物群环境。因此铁岭干酪根当属腐泥型。

青龙干酪根以无定形的薄膜状有机质为主,约占70%;此外可见壳质组分及镜质体,凝胶体(腐殖组分<15%)。A. Combaz 曾经对无定形的薄膜状有机质进行过描述“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”。青龙干酪根的扫描电镜照片中可见各种显微组分掺混在一起,故其干酪根类型应为腐殖-腐泥型。值得指出,该样品总碳酸盐含量高达95%,少量的陆源物质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。

(2) 干酪根元素分析

元素分析也是确定干酪根类型的基本手段。在 Van, Kereven 图上,各类干酪根有各自的演化途径。但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差异性,就难以确定其类型了。

图1-1-1是热模拟实验的结果。由图 A 所示,青龙干酪根基本遵循 II 型干酪根的演化途径。铁岭干酪根尽管演化程度较高,但其较低的氧含量仍说明它属于 I 型干酪根。

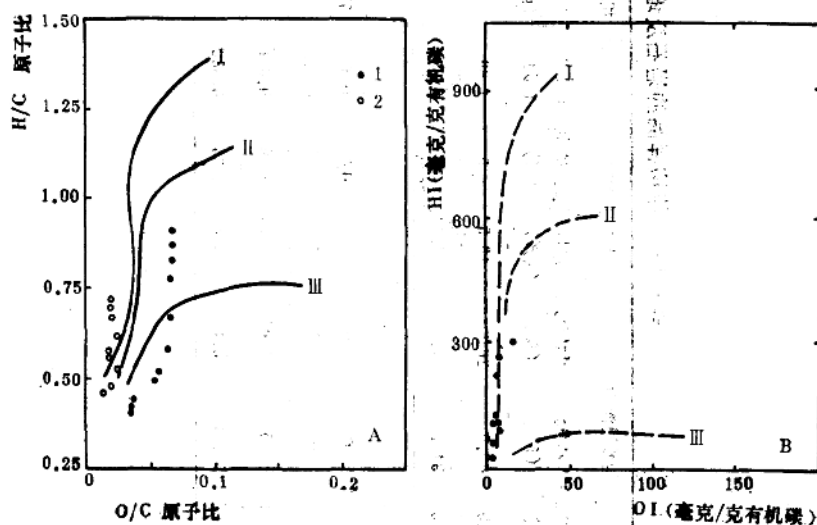


图1-1-1 样品的有机质类型——干酪根分析

1.青龙干酪根热模拟实验; 2.铁岭岩样热模拟实验

(3) 干酪根热解分析与热解气相色谱

利用热解资料进行有机质类型划分的方法与元素分析类似。以 HI 和 OI 为横纵坐标编制不同类型生油岩演化途径的分类图解。

碳酸盐岩岩样热解与干酪根热解相比,前者 HI 降低而 OI 升高(参表1-1-1)。前者与矿物基质的吸附作用有关;后者则可能是 CO_2 混入之故。所以在进一步研究中利用干酪根的热

解资料来区别有机质类型更为有效。如图 1-1-1B 所示, 青龙干酪根热解资料点落在 I、II 型干酪根的演化途径上。由于样品的成熟度尚低, 因此可以确定其干酪根类型属于 II 型。至于铁岭干酪根, 因其成熟度较高, 在这张图上就难辨其类型了。

干酪根热解-气相色谱也是研究有机质类型的方法之一。I、II 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 $C_{20}-C_{30}$ 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°C 的图谱, I 型 < 0.3 , III 型 > 3.0 。应注意该法只适用未成熟或低成熟干酪根。

由图 1-1-2 可见, 青龙干酪根属典型的 II 型图谱, 其类型指数为 0.41, 二者是一致的。铁岭干酪根图谱中轻组分增加及相对比较稳定的烷基苯系列的丰度有所增加, 反映出成熟度较高的特点。但据其正构烃丰富, 碳数可达 C_{20} , 类型指数为 0.32 仍可推知其原始有机质类型当属 I 型。

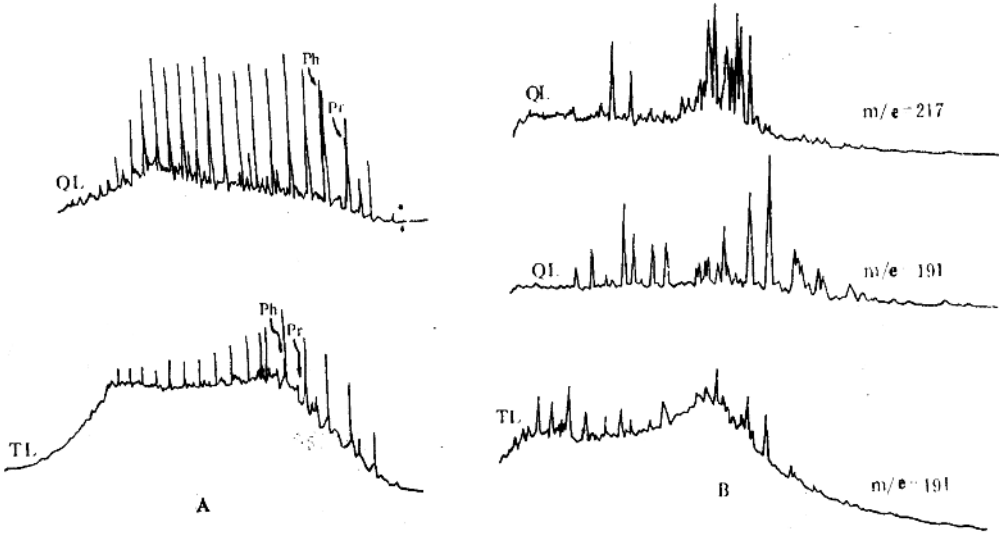


图 1-1-2 样品的有机质类型——生物标志物特征
QL, 青龙灰岩抽提物; TL, 铁岭灰岩抽提物

(4) 生物标志化合物特征

生物标志化合物携带着有关有机质来源及沉积环境方面的信息, 因此在有机质类型的研究中同样具有重要作用。

图 1-1-3A 表明两原始样品饱和烃气相色谱图, 属于不同的类型。

铁岭组样品最明显的特征是环烷烃非常丰富, 大大超过正烷烃。与 M. A. Rogers 所描述的藻干酪根的饱和烃色谱图非常相似。

青龙组样品正烷烃呈双峰型分布。前峰群主峰 C_{20} , 代表海洋有机质来源; 后峰群主峰 C_{20} 与陆源有机质输入有关。尽管两个样品成熟度有异, 但二者均呈植烷优势, 这反映出碳酸盐生油岩的特点。

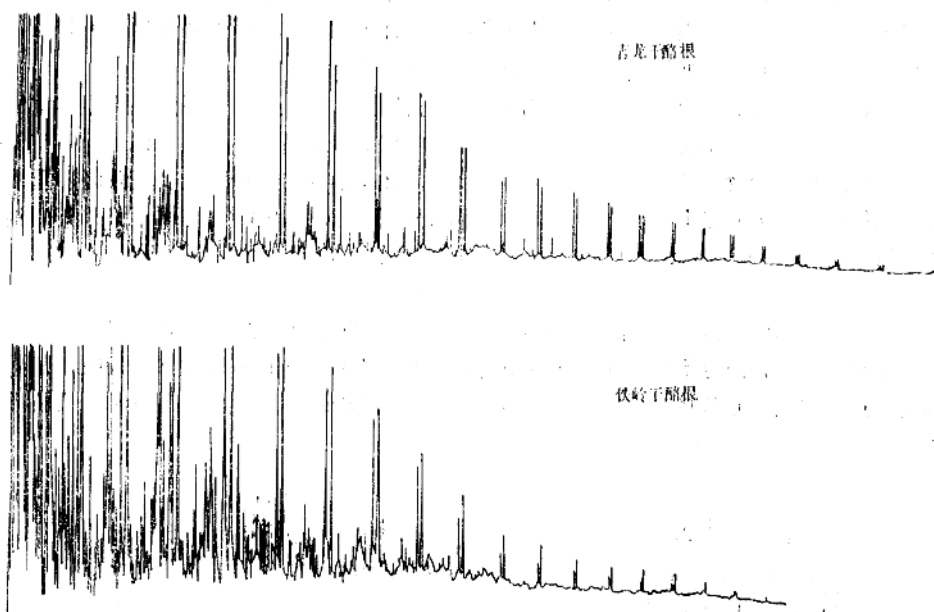


图1-1-3 原始样品干酪根热解-气相色谱图

图1-1-3B 给出原始样品 $m/e217$ 、 $m/e191$ 的质量色谱图。计算的有关参数见表1-1-2。

甾萜类生物标志物具如下特征：

① 两样品均检出丰富的具伸长侧链的三环萜烷。碳数可达 C_{30} ，三环萜烷占萜烷总量的百分数，铁岭组白云质灰岩为53.9%，青龙灰岩为34.6%。具伸长侧链的三环萜烷被认为来源于细菌和藻。

表1-1-2 模拟样品饱和烃的若干生物标志物参数

样 品	$\frac{\sum C_{21}-}{\sum C_{22}+}$	Pr/Ph	三环萜烷 %	萜烷 $C_{31} \frac{22S}{22S+22R}$	Ts/Tm
青龙灰岩	0.58	0.61	34.9	0.57	0.39
铁岭云灰岩	2.08	0.87	53.9	0.60	0.48
样 品	孕甾烷%	$5\alpha \frac{C_{27}}{C_{29}}$	$5\alpha C_{29} \frac{20S}{20S+20R}$	$5\alpha \frac{\beta\beta}{\beta\beta+\alpha\alpha}$	重排甾烷 正常甾烷
青龙灰岩	11.7	0.96	0.53	0.25	0.25

② 两样品中均检出升霍烷系列。在铁岭组白云质灰岩中碳数可达 C_{34} ；青龙组灰岩中碳数达 C_{35} 。 $C_{30}-C_{35}$ 升霍烷系列是属于原核生物成因，并且是高盐环境的特征标志物之一。其前身物可能为 C_{35} 的四羟基细菌霍烷及类似的化合物。细菌霍烷是细胞膜类脂的一种重组分。在原核生物（细菌和蓝、绿藻）中这类化合物是很普遍的。在受限制的还原环境中，细菌霍烷产生碳数可达 C_{35} 的霍烷系列；而在一般的较为开放的环境中则形成碳数到 C_{32} 的霍烷。

③ 两样品中均检出被认为是来自原生动物的 γ 烷，但其丰度较低。 γ 烷/ C_{30} 霍烷比值，

铁岭组白云质灰岩为0.16, 青龙组灰岩为0.22。

④ 青龙灰岩抽提物甾烷 $5\alpha 14\alpha 17\alpha C_{27}/C_{29}$ 近于1。一般认为 C_{27} 甾烷主要来源于浮游动物和浮游植物, 而 C_{29} 甾烷主要来源于陆源高等植物, 但也可来源于浮游植物, 从该样品中出现的正烷烃高碳数峰群考虑, 上述比值表明有陆源有机质的输入。

⑤ 青龙灰岩中检出少量 C_{30} 4-甲甾烷。这类甾烷被认为来源于甲藻(海洋浮游藻类)但我国珠江口盆地始新世湖相生油岩中也有非常丰富的4-甲基甾烷, 抚顺、茂名油页岩中也检出有4-甲基甾烷, 说明可能存在其它来源。

⑥ 青龙灰岩中检出了丰富的孕甾烷, 升孕甾烷, 可占甾烷总量的11.7%。铁岭白云质灰岩中也检出了孕甾烷。孕甾烷也是高盐环境的特征标志物之一。珠江口盆地的海相原油和沉积物, 江汉盆地第三系盐湖相的原油和沉积物, 柴达木盆地第三系半咸水—咸水湖相沉积物中均检出不同丰度的孕甾烷。值得注意的是它与具伸长侧链的三环萜烷共生, 故可能具有相似的来源。

⑦ 两个样品中 T_s/T_m 比值均低, 重排甾烷 $\ll$ 正常甾烷, 与 $5\alpha C_{20} 22S/22S+22R$ 所指示的成熟度不符。

据E. Tannenbaum等(1986)的模拟实验表明, T_m 往 T_s 的转化、重排甾烷的形成均需要粘土矿物(蒙脱石、伊利石)的催化。因此, 上述特征反映的是碳酸盐生油岩的特点。在盐湖、半咸水—咸水盆地中也可见到。

总之, 样品显示了碳酸盐生油岩生物标志物若干特征, 可归纳为:

- a) 正构烷烃低碳数峰群;
- b) 显著的植烷优势;
- c) 丰富的孕甾烷, 升孕甾烷;
- d) 丰富的具伸长侧链的三环萜烷;
- e) 有 C_{30} — C_{35} 延伸的藿烷系列, 有 γ 烷;
- f) $T_s \ll T_m$, 重排甾烷 $\ll$ 正常甾烷;

其中a, d, e反映水生生物有机质来源; b, c, e具环境意义; f则表明碳酸盐生油岩成熟过程中的特点。

此外青龙灰岩抽提物中生物标志物特征也反映出有陆源有机质混入, 其表现为: 正构烷烃高碳数峰群, C_{27} 、 C_{29} 甾烷均势。这与干酪根的分析是一致的。

2. 实验方法、流程

(1) 实验方法:

1984年我们进行了铁岭组白云质灰岩的“干酪根+可溶沥青”、干酪根两组热模拟实验。实验采用“开式玻璃管”一系列温度点真空条件下(真空度 $<26.6Pa$)恒温加热的方法。如图1-1-4A所示, 样品管一端置于高温炉外, 并与一气体收集管相连。

该法在以下三方面存在缺陷:

① 温度的均匀性

高温炉内的温度是不均匀的, 主要表现在从炉膛中部往炉门方向存在温度降, 且越靠近炉门梯度越大。由于样品管是由炉门插入炉膛的, 故管两端会有一定的温度差。

② 管口冷凝的影响

由于样品管一端在炉外处于室温下, 故热解产物易于在管口冷凝下来, 导致液态产物量的失真。

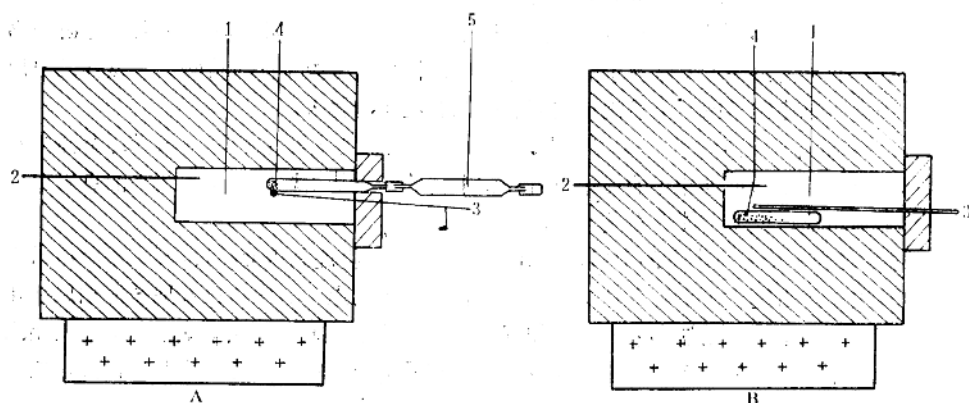


图1-1-4 热模拟实验方法示意图

A. 开式, B. 闭式

1. 炉膛; 2. 热电偶; 3. 温度计; 4. 样品管; 5. 集气管

③ 气态产物的组成失真

由于气体收集管在炉外, 生成的气体部分脱离反应区, 没有参与进一步的热演化, 因此气态产物的组成不具模拟意义。

1985年我们改用“密闭玻璃管”真空条件下 (真空度 $< 13.3 \text{ Pa}$) 一系列温度点恒温加热的方法 (图 1-1-4B), 进行了铁岭组白云质灰岩岩石样品及其干酪根、青龙组干酪根三组热模拟实验。

这一方法是热模拟实验中广泛采用的方法。R. Ishiwatari等(1977, 1978); K. E. Peters等(1979, 1981, 1984), 杨天宇等 (1984), E. Tannenbaum 等(1985, 1986) 的模拟实验均采用该法。

此外我们对模拟装置作了一点改进, 在高温炉的控温电路中附接一调压器。当温度升至预定温度时, 通过调压器调节电路电压至某一适当值, 使高温炉继续提供的热能大致与散发热能相等。这样不仅有利于保持温度恒定, 也大大降低了热惯性的影响, 可使温差控制在 $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内。

热模拟实验的起始温度 300°C , 温度间隔 50°C , 终点温度岩样热模拟 600°C , 干酪根热模拟 650°C , 各温度点模拟时间两小时, 各组模拟均采用干样。

岩样热模拟终温的选择考虑了碳酸盐矿物的分解温度, 如图1-1-5。白云岩在 500°C , 方解石在 600°C 开始分解, 终温定为 600°C 是为了兼顾模拟有机质在过成熟阶段演化的需要。

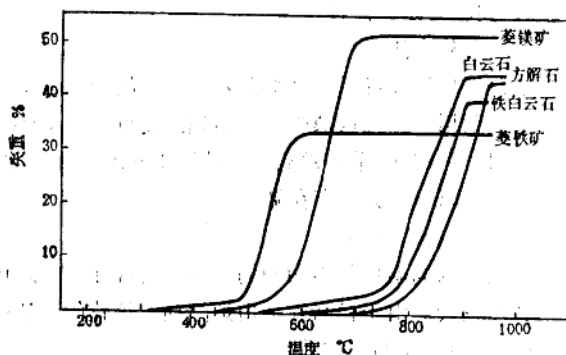


图1-1-5 主要碳酸盐矿物的热重分析
(据 Wolf, K.H., 1967)

(2) 实验流程

实验流程见图 1-1-6, “干酪根

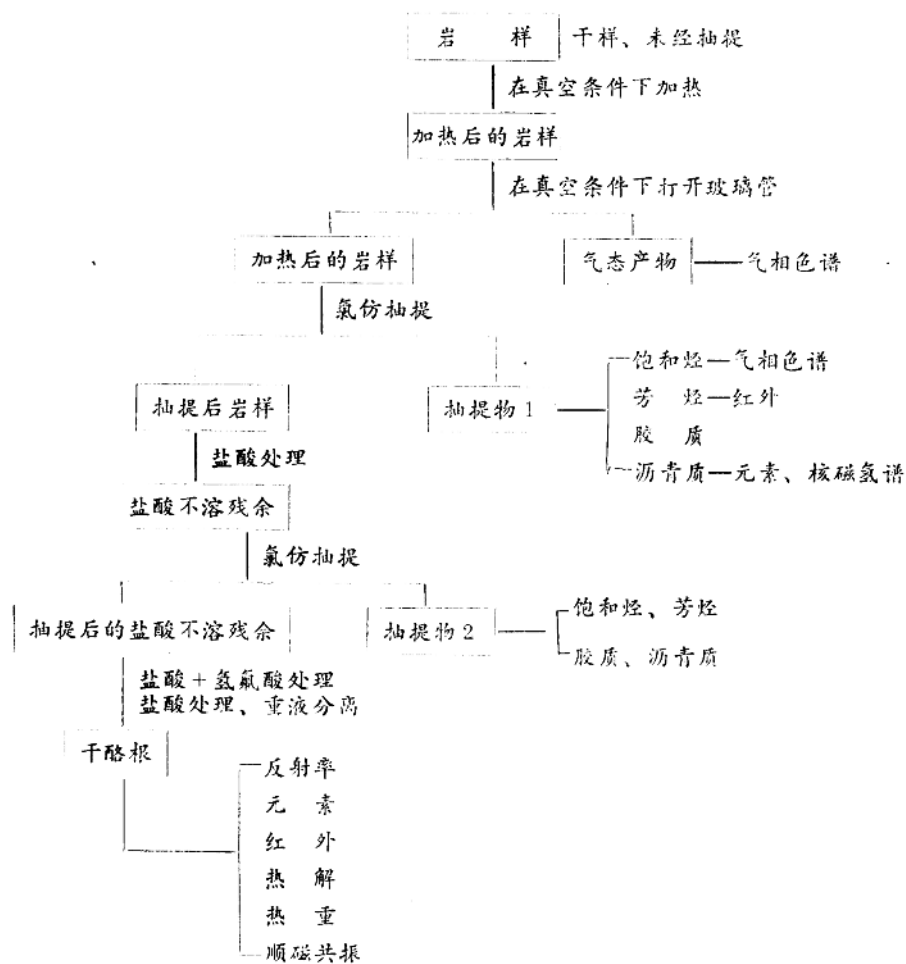


图1-1-6A 岩样热模拟实验流程

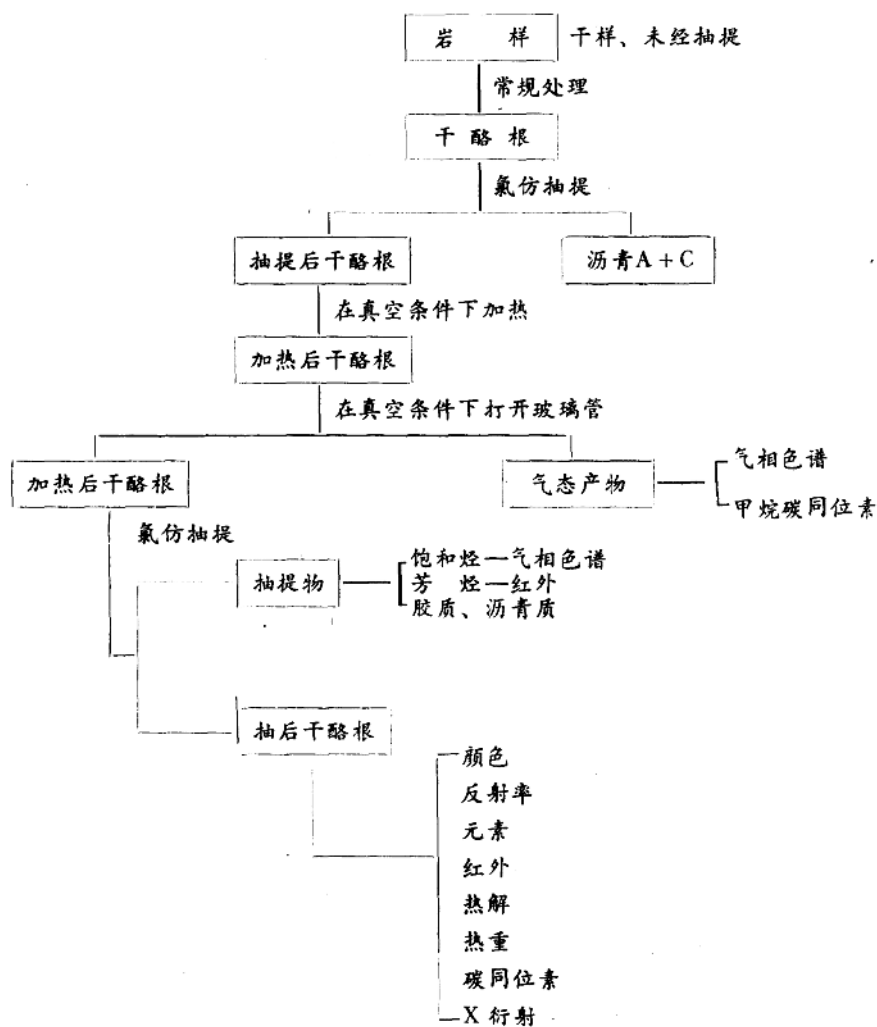


图1-1-6 B 干酪根热模拟实验流程

+ 沥青”热模拟实验除加热前未经抽提外，其余同干酪根热模拟实验。

氮仿抽提、干酪根制备、族组分分离皆以常规方法进行，依据石油勘探开发科学研究院实验中心操作规程。气体产率以样品管模拟前后的重量差确定，并加以校正。

第二章 碳酸盐生油岩热模拟实验成果

一、油气的生成和演化

1. 产率曲线与油气演化阶段

在图1-2-1中列出五组热模拟实验的产率曲线。热模拟实验中未收集 $C_8 \sim C_{15}$ 的轻质烃。

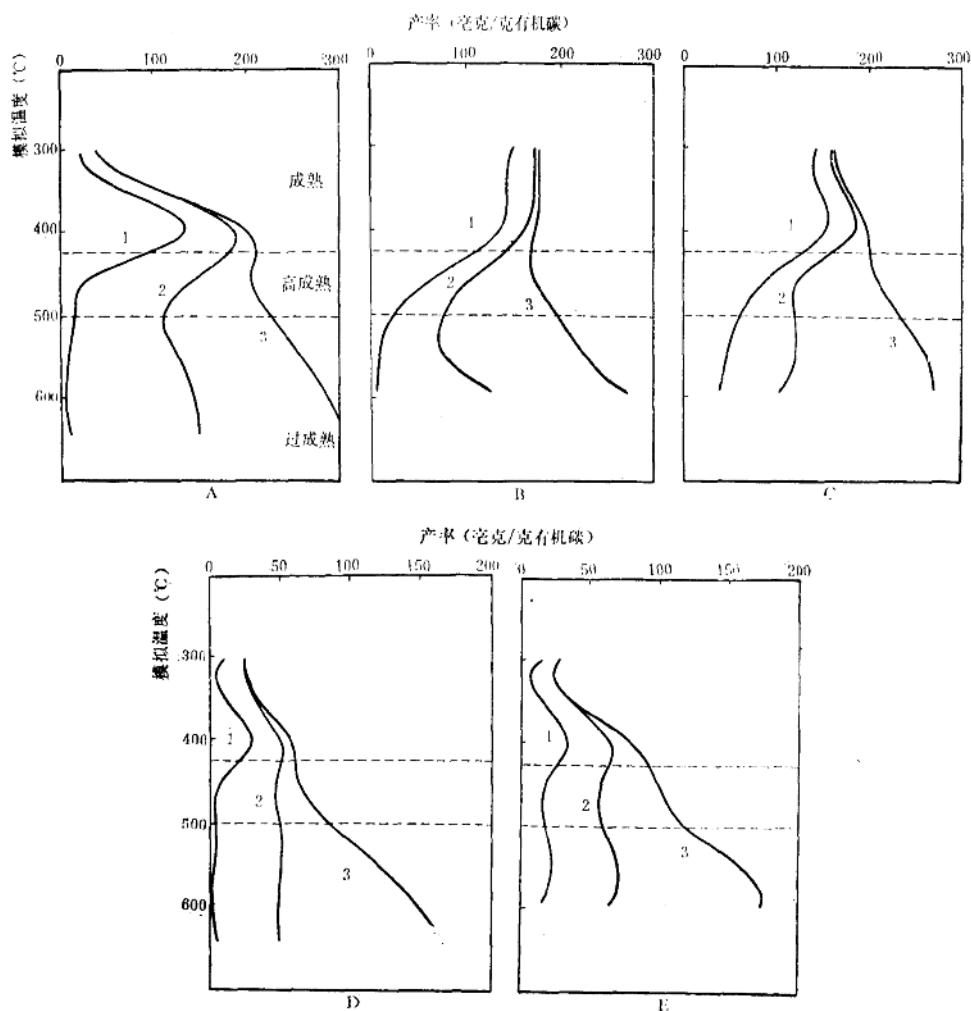


图1-2-1 热模拟实验产率曲线

1. 氯仿抽提物; 2. 非烃气体; 3. 烃类气体

A. 青龙干酪根热模拟实验 (闭式); B. 铁岭岩样热模拟实验 (闭式); C. 铁岭“干酪根+沥青”热模拟实验 (开式); D. E. 铁岭干酪根热模拟实验 (D闭式, E开式)

青龙干酪根热模拟很好地体现了油气的生成与演化的整个过程。随着干酪根的降解生烃，氯仿抽提物产率随模拟温度的增加而增加，于400℃达到生油高峰，这一阶段气态产物是很少的；400℃后油裂解成气（伴随缩聚成焦）已占据主导地位，并逐渐增强，故氯仿抽提物产率随模拟温度的增加而减小，而气体产率迅速增大；500℃后氯仿抽提物趋于消失，所获皆为气态产物。表现出明显的阶段性。

铁岭组样品的热模拟400℃前模拟点不代表样品的继续演化；400℃后的模拟点反映生油高峰后的演化情况。铁岭岩样热模拟（图1-2-1B）与铁岭“干酪根+沥青”热模拟（图1-2-1C）相仿（参见实验流程），区别在于二者实验方法不同（且前者有矿物基质的参与）。二者模拟结果大体上可以对比，但也表现出明显差别。400℃前二者氯仿抽提物产率均大致不变；400℃后闭式的铁岭岩样热模拟油气演化的规律与前述相同；开式的铁岭“干酪根+沥青”热模拟抽提物虽然也裂解减少，但由于实验方法的局限性（管口冷凝的影响），在500℃后仍有一定数量的残存。铁岭组干酪根不同方法的两组模拟结果也大体上可以对比。模拟过程中生成少量液态烃类产物，说明样品仍处于生油带内。

根据产率曲线所表现的阶段性，结合油气的生成和演化以及干酪根演化的特点（后面将逐一讨论），模拟条件下425℃前为生油带（成熟阶段），425~500℃为凝析油-湿气带（高成熟阶段），500℃后为干气带（过成熟阶段）。成熟阶段、高成熟阶段底界所对应的沥青/总有机碳，烃/总有机碳值列于表1-2-1中。

表1-2-1 不同类型有机质成熟阶段、高成熟阶段底界的沥青及液态烃产率 (mg/g Corg)

演化阶段	I型		II型	
	沥青/总有机碳	烃/总有机碳	沥青/总有机碳	烃/总有机碳
成熟	90	60	60	40
高成熟	20	15	15	10

2. 气体的生成与演化

热模拟所产生气体的组成和演化情况见图1-2-2、图1-2-3。

