

# 生油岩 热解快速定量评价

邬立言 顾信章 盛志伟 编著  
范成龙 童箴言 程克明

科学出版社

# 生油岩热解快速定量评价

邬立言 顾信章 盛志纬 编著  
范成龙 童箴言 程克明

科学出版社

1986

## 内 容 简 介

本书是论述热解法快速评价生油岩的专著。通过对我国 47 个盆地和地区的 15,000 块生油岩热解分析资料的分析研究以及室内热模拟试验成果,提出适用于热解评价我国生油岩的成熟度、有机质类型、产油潜量、降解潜率的图版和规范。

书中系统的介绍了用热模拟法计算生油岩的总生油量和初次运移量,热解气相色谱法各指标对评价生油岩、储油岩及煤的应用,热解法计算生油岩活化能分布等。

读者对象为科研、生产部门的石油地质、有机地球化学的科技人员,也可供高等院校师生参考。

## 生油岩热解快速定量评价

邬立言 顾信章 盛志伟 编著  
范成龙 童箴言 程克明  
责任编辑 周明鉴

科学出版社出版  
北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1986 年 9 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16  
1986 年 9 月第一次印刷 印张: 12 3/4  
印数: 0001—1,980 字数: 293,000

统一书号: 13031·3323

本社书号: 4964·13—14

定价: 3.00 元

# 前 言

生油岩热解快速定量评价是二十世纪七十年代末发展起来的方法,目前国外已普遍应用此法来快速评价生油岩的成熟度、有机质类型和产油潜量,以此来指导下一步的勘探工作。

法国石油研究院用了十多年时间在继承前人研究成果的基础上研制成了岩石评价仪 ROCK-EVAL,并提出了一套用此仪器的分析数据评价生油岩的图版和规范。目前世界各石油公司和科研机构已广泛用此仪器快速评价生油岩,有些公司还把仪器搬到钻井队或钻井船上,密集分析随钻岩样,除了分析泥岩外还分析砂岩,以便在岩屑录井过程中就发现油气层。我国自 1978 年由王聘珍负责引进此仪器以来,现在已有近 30 台仪器在石油工业部及地质矿产部所属各试验室和高等院校投入使用,并已取得较好的效果。

本书较详细地介绍了仪器的工作原理和结构,以及法国石油研究院和其它国家的热解评价生油岩的图版规范。在综合整理我国 22 个油田 47 个沉积盆地和地区的 15,000 块生油岩样品的热解分析资料基础上,提出评价我国生油岩的成熟度、有机质类型和产油潜量的图版和划分意见。

目前国外用 ROCK-EVAL 仪评价生油岩主要是用在定性评价方面,对生油岩的产油量只能作出“潜量”的定量评价,而对石油勘探中最感兴趣的成熟生油岩的原始有机质类型、原始产油潜量以及生油岩在过去漫长的地质年代中所生成的油气量的确定和计算还未见到报道。我们在经过三年多室内试验的基础上,首次提出了用人工热演化模拟法恢复成熟生油岩的原始有机质类型、原始产油潜量和计算生油量和初次运移量的简便方法,为丰富热解法评价生油岩内容并使之能对生油岩进行定量评价做了一些工作,因此人工热演化模拟法在本专著中是重点论述内容之一。

我国南方古生界中的碳酸盐岩由于所含的有机质丰度极低和成熟度很高,多年来一直没有有效的生油评价方法。我们综合了热模拟试验和几千块碳酸盐岩样品的热解分析结果,提出了用热解法划分碳酸盐岩的成熟阶段和恢复其原始产油潜量的方法,为用热解法快速评价我国碳酸盐岩的生油能力作了尝试。

热解气相色谱分析能提供不同有机质类型和处在不同演化阶段的生油岩的热解产物组分的信息,弥补了 ROCK-EVAL 仪分析的不足。几年来我们对干酪根、生油岩、油砂、煤岩等各种样品进行了热解气相色谱分析,取得了丰富资料,不仅为生油层的定性、定量评价提供了更详细的参数,而且为油气生成的理论研究丰富了内容,本专著中有一章是热解气相色谱法研究的总结。

本专著还系统地介绍我们近年来完成的用热解法计算生油岩的活化能分布、对现代沉积和低压缩性泥岩的热解研究等科研成果,这些成果证明热解法的应用领域在扩大。

然而,热解法快速定量评价生油岩是相对较新的方法,国外发展很快,从仪器到分析数据的解释应用还在不断发展改进。现在我国从事热解分析工作和应用热解分析资料的科研人员也越来越多,今后有待大家共同努力,把我国生油岩热解评价的水平进一步提

高,使之成为油气资源评价中的一种重要手段。

本书引用的计量单位大部分为法定计量单位,但由于国际上的计量单位尚未完全统一,所以本专著引用的部分参考文献中仍有非法定计量单位,如活化能单位 kcal/mol 为非许用单位\*,由于国际上仍大量使用此单位,故本书中的活化能单位仍用 kcal/mol。

先后参加本专著的绘图、资料整理和实验分析工作的有:张树晶、葛秀丽、王立明、李杨、周光鑫、李东兴、任福隆、张振玲、庄有志、张玉兰、唐黎平、龙杭、李玉秀、张卫东、沈韵珠等人。本书所引用的大量生油岩热解样品是由各油田和北京石油勘探开发科学研究院地质研究所取样,因此本专著应看作是集体努力的结果,是这些同志的辛勤劳动为本专著提供了良好的基础。

本专著的编写还得到了王聘珍、张绍宏、杜永年、李亚珍、钱家麟、王剑秋等的支持和帮助。武汉地质学院北京研究生部副教授卢松年和华东石油学院北京研究生部副教授郝石生及陈玉田对本书进行了审评,在此一并表示衷心感谢。

---

\* 1 kcal = 4186.8 J

# 目 录

第一章 热解法评价生油岩的原理	1
一、评价生油岩的主要内容和有机质类型差别的内因	1
二、不同类型的干酪根的热重、热解和质谱分析	4
三、干酪根的热失重分类和热解烃量	5
四、干酪根在深成作用阶段的演变	5
五、沉积岩主要矿物的热分解研究	7
六、热解分析的氢指数 ( $I_H$ )、氧指数 ( $I_O$ ) 与 H/C 及 O/C (原子比) 的相关性	8
第二章 热解分析仪器及方法	11
一、ROCK-EVAL 仪的结构和分析周期	11
二、分析结果的计算	16
三、分析结果的综合整理	17
四、仪器 $T_{max}$ 温度的校准和对热解烃定量分析准确性的检验	19
五、I 型和 II 型仪器分析结果的对比	21
第三章 生油岩有机质的热解分类	23
一、法国石油研究院的氢指数与氧指数图版	23
二、法国石油研究院的氢指数与 $T_{max}$ 图版	25
三、用类型指数 $S_2/S_3$ 划分生油岩有机质类型	27
四、用降解潜率划分生油岩有机质类型	27
五、热解法划分有机质类型与其它方法的比较	29
六、我国生油岩有机质的热解分类范围	29
七、高成熟生油岩原始降解潜率、原始类型指数和原始氢指数的恢复	30
第四章 应用热解资料研究生油岩的成熟度	32
一、用氢指数和氧指数的变化研究生油岩的成熟度	32
二、用产率指数研究生油岩的成熟度	36
三、用烃指数研究生油岩的成熟度	38
四、用热解烃峰峰温研究生油岩的成熟度	39
第五章 生油岩的热解模拟实验	48
一、生油岩热模拟实验方法	48
二、生油岩热解模拟实验结果的计算	49
三、人工热演化模拟的有机质演化特征	49
四、未成熟生油岩人工热演化模拟结果与成熟生油岩自然热演化的相似性	59
五、生油岩热模拟实验的选样原则	60
第六章 生油岩热解定量评价	61
一、法国石油研究院按产油潜量和有效碳定量评价生油岩的标准	62
二、对成熟生油岩定量评价应考虑的问题	62
三、用各类生油岩的 $T_{max}$ 值与热演化分数 $K$ 关系图版计算原始产油潜量和已生油量	64
第七章 总生油量的计算	67
一、目前存在的问题	67
二、有机碳恢复系数图版的制作	67

三、用有机碳恢复系数图版进行总生油量计算的步骤 .....	73
四、计算实例 .....	74
第八章 初次运移量和油气运移系数的计算 .....	80
一、计算原理 .....	80
二、油气初次运移量的计算实例 .....	83
三、我国新生代陆相盆地沉积油气初次运移量的测算 .....	88
四、关于主要排烃时期的讨论 .....	91
第九章 碳酸盐岩的热解评价 .....	94
一、碳酸盐岩的地球化学特征 .....	94
二、碳酸盐岩含有机质丰度低的原因解释 .....	94
三、碳酸盐岩的热解烃峰特征 .....	95
四、碳酸盐岩有机质丰度对热解烃量的影响 .....	97
五、热解分析划分碳酸盐岩有机质成熟度 .....	99
六、碳酸盐岩的热解模拟实验 .....	100
七、碳酸盐岩原始产油潜量的恢复 .....	106
第十章 现代沉积物和低压缩性泥岩的热解研究 .....	110
一、现代沉积物及低压缩性泥岩的有机质丰度 .....	110
二、现代沉积物和低压缩性泥岩的有机质热解特征 .....	111
三、现代沉积物的热模拟试验 .....	117
第十一章 对热解烃量和 $T_{max}$ 影响因素的研究 .....	119
一、原油和胶质、沥青质对生油岩热解的 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 和 $T_{max}$ 的影响 .....	119
二、氯仿沥青“ $A$ ”对生油岩热解 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 及 $T_{max}$ 的影响 .....	123
三、矿物质对 $S_2$ 和 $T_{max}$ 的影响 .....	124
四、碳酸盐对 $S_3$ 的影响 .....	125
五、用盐酸处理岩样对 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 的影响 .....	126
六、干酪根热解与岩样热解的比较 .....	127
第十二章 热解法测定生油岩的活化能分布 .....	131
一、生油岩活化能分布的意义 .....	131
二、测定生油岩活化能分布的实验 .....	132
三、生油岩活化能和频率因子的计算 .....	137
四、泌阳凹陷各类生油岩的活化能分布 .....	139
五、问题讨论 .....	146
第十三章 应用热解气相色谱法评价生油(气)岩及煤岩 .....	148
一、引言 .....	148
二、热解气相色谱法的原理、仪器设备及分析方法 .....	148
三、应用热解气相色谱法研究干酪根类型 .....	153
四、干酪根分步热解成烃规律研究 .....	158
五、煤岩热解气相色谱研究 .....	168
第十四章 生油岩定量评价中的轻烃问题以及应用热蒸发烃评价油(气)层 .....	180
一、生油层定量评价中的轻烃问题 .....	180
二、应用热蒸发烃评价油气层 .....	190
参考文献 .....	198



# 第一章 热解法评价生油岩的原理

在石油勘探中,迅速而准确地识别生油岩是十分重要的。现已认识到,生油岩生成石油的数量和质量,不仅取决于生油岩埋藏时间的长短与受热温度的高低,也取决于生油岩的有机质类型。有机物有两个来源,一个是海生或湖生的生物,另一个是由河流从陆地带来的植物(木质纤维)及孢子、花粉等。这就产生了不同的干酪根类型。对各类有机质及其演化情况的了解,有助于发展确定各类有机质的性质和估价其演化程度的分析方法。然而以往研究干酪根的方法成本昂贵、时间长,远远满足不了石油勘探要求的用便宜而简单的方法分析大量样品的要求。

六十年代以来,一些地球化学工作者致力于用热解方法研究有机质, Bordenave (1966) 和 Giraud (1970) 等曾用低温热解法研究海相和陆相沉积岩的有机质,并通过气相色谱来分析热解产物。

1970年, Levy 和 Hahn (Levy, 1970) 发现在较低的温度下( $< 300^{\circ}\text{C}$ )可以把沉积岩中的烃类赶出来,并使之挥发成气态。

1972年, Leplat 和 Noel 用高温热解干酪根,研究热解出来的烃类,他们还分析了预先除去无机碳的各类生油岩在  $400-900^{\circ}\text{C}$  温度下形成的二氧化碳。

1974年 Jonathan 建立了一种在  $200^{\circ}\text{C}$  时将岩石挥发出来的烃类进行气相色谱分析的方法。

Barker (1974) 等人在试验室内把沉积岩在惰性气体条件下程序升温,可以区分沉积岩中成岩作用生成的烃类和残余的不溶有机质热解生成的烃类。他们经过一系列的实验后发现随着岩样埋藏深度的增大,即成熟度的增高,低温峰增大,而热解烃峰的最大峰值对应的温度移向更高值。

法国石油研究院 Tissot (1975) 和 Espitalié (1977) 等人在系统研究生油岩干酪根类型、成熟度和产油潜量的基础上,进一步对热解方法进行研究,并研制了新的仪器。该方法的基础是在程序升温加热并在惰性气体氦气流中热解沉积岩中的有机质,并对热解生成的烃类和有机二氧化碳进行选择性的检测,并通过元素、红外、热重、质谱等理化分析手段加以验证 (Espitalié, 1977)。

## 一、评价生油岩的主要内容和有机质类型差别的内因

生油岩的识别与评价,目前国内外应用的方法及指标较多,但归纳起来主要是从以下三个方面进行的:

(1) 有机质的丰度,通常是以测定有机碳含量、氯仿沥青“A”含量和烃含量等来确定。

(2) 有机质类型的划分,以干酪根镜下的光学研究,干酪根的 H/C 及 O/C (原子



比),饱和烃与芳香烃的比值等来确定。

(3) 有机质的成熟度,通常以烃/有机碳,正构烷烃的分布及 OEP 或 CPI 值,镜质体反射率,孢粉颜色,干酪根的颜色等测定。

近年来随着科学技术测试仪器的迅速发展,应用了色谱-质谱-计算机联用技术,以各种分子参数的指标来研究生油岩评价范畴的问题,但是上述各方法都是只能单一的评价生油岩评价内容的某一方面,而不能用一种方法对生油岩作全面评价,而且大多只能作定性评价,而不能作定量评价。

众所周知,生油岩的优劣是决定于形成生油岩的先驱物本身的化学组成以及形成过程中的地史条件与演变条件。水生有机物及来源于陆地的有机物有不同的化学组成,它们可由碳氢比 (C/H) 来加以区别 (Espitalié, 1977)。

水生有机物为  $8 < C/H < 10$

陆生植物为  $12 < C/H < 22$

在有机物演变成干酪根的过程及干酪根产生烃类的过程中,氢进一步降低导致 C/H 增大。干酪根产生油气的量除温度外,还与干酪根的原始 C/H 即干酪根的类型有关。即来自陆地植物的干酪根与水生有机物的干酪根比较,前者所产生的烃类远比后者少。因此通过测定干酪根的 C、H、O 元素也就能阐明干酪根的有机物来源。

室内试验表明,陆地植物干酪根热解时生成甲烷、乙烷及芳烃化合物。海相生油岩则生成分子量较大的烷烃和芳烃。

把组成干酪根的三种主要元素(碳、氢、氧),以 H/C 及 O/C(原子比)的形式标在 Van Krevelen 建立的类型图上,明显的看出具有相同有机质类型的岩样各自聚集在一条叫“演化轨道”的曲线上,如图 1-1 及图 1-2 所示。

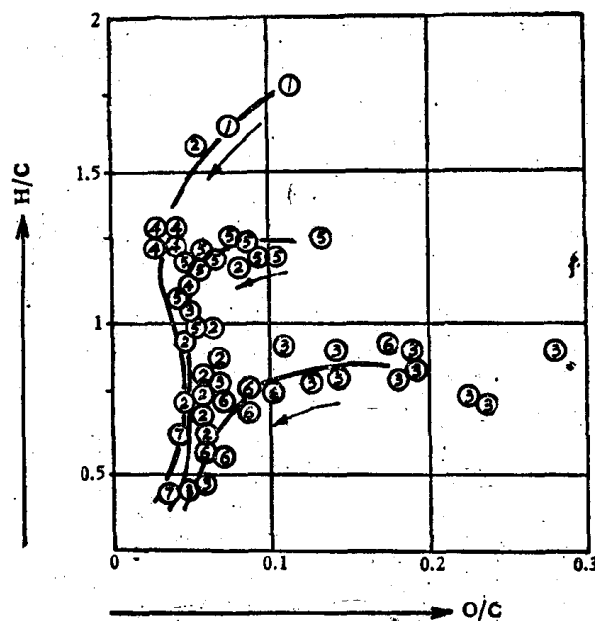


图 1-1 干酪根的 H/C-O/C (原子比)分类  
(Espitalié, 1977)

1. 藻干酪根 2. 撒哈拉利比亚志留泥盆系 3. 斯比毕上三叠统 4. 波斯湾白垩系  
5. 巴黎盆地下托阿斯统 6. 杜亚拉盆地上白垩统 7. 加拿大下白垩统

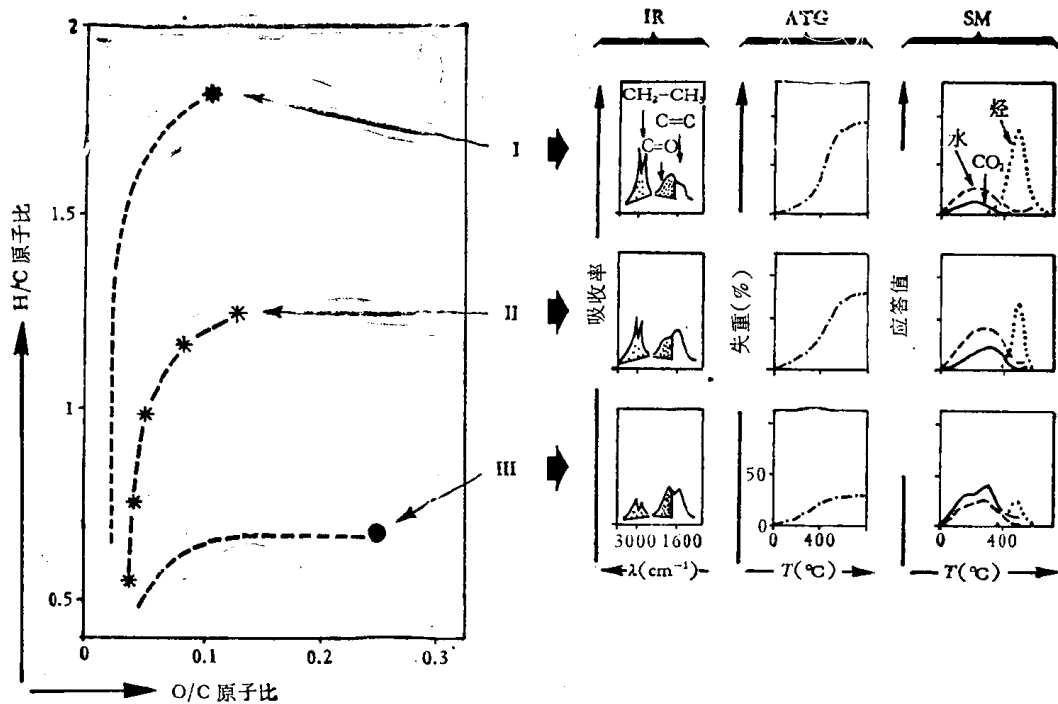


图 1-2 三种类型干酪根的比较  
(Espitalié, 1977)

IR: 红外光谱分析 ATG: 热失重分析 SM: 热解产物的质谱分析

图 1-2 中的 I 型干酪根(藻类干酪根)是以美国尤因塔盆地绿河页岩为代表,具有 H/C 高, O/C 低的特点。演化程度低的样品  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  带比  $\text{C}=\text{O}$  羰基带大得多。在热重分析图谱中,  $600^\circ\text{C}$  时热失重达 85%。质谱分析表明,程序升温过程中的热解产物,在  $400^\circ\text{C}$  前生成的二氧化碳和水很少,而在  $400-500^\circ\text{C}$  间产生大量的碳氢化合物。这种干酪根在深成作用过程中能产生大量的石油,然后进入天然气的演化线上。

反之,位于 III 线上的干酪根(喀麦隆杜亚拉盆地上白垩统,加拿大下白垩统页岩),则 H/C 低而 O/C 高。对这一类演化程度低的样品,其脂肪族  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  峰小,而羰基  $\text{C}=\text{O}$  和芳香族的  $\text{C}=\text{C}$  相对较大。热重分析最终失重率仅为 30%。质谱分析结果,在  $400^\circ\text{C}$  以前产生大量的二氧化碳和水,而产生的烃类很少。这种干酪根主要是由高等植物的残骸和陆源有机质构成,其产油潜力差。

介于两者之间的则是 II 类干酪根(巴黎盆地下托亚斯统,撒哈拉志留系)也具有良好的生油潜力, H/C 高,脂肪族  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$  峰大, O/C 中等,  $600^\circ\text{C}$  时失重达 70%。

我国各地质时代的生油岩的干酪根的 H/C 和 O/C(原子比)资料绘在 Van Krevelen 图上也可以得到类似的分布及演化情况(图 1-3),说明同样是符合 Tissot 等(1978)所阐述的有机质划分及演化规律,所不同的是陆相地层有机质比海相地层有机质更为复杂,在 Tissot 等人所划分的 II 类之中又可进一步细分出两个或三个类型,这将在后面的章节中加以详述。

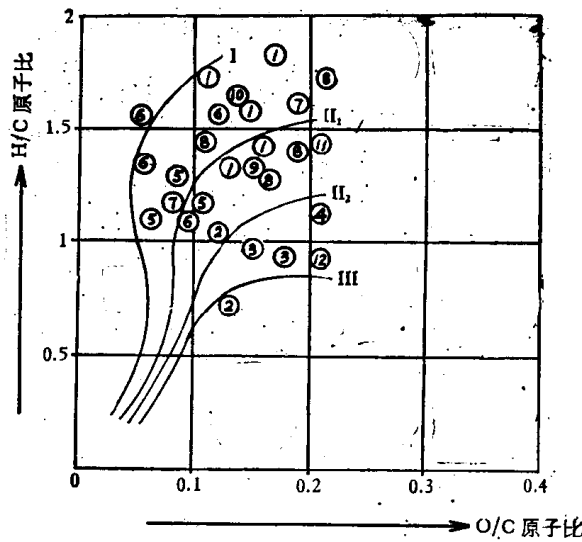


图 1-3 中国陆相生油岩干酪根的 H/C 及 O/C 分类

1. 泌阳 Eh, 2. 长庆 J, 3. 柴达木 E、N, 4. 二连 K, 5. 北部湾 E  
 6. 大庆 K, 7. 东营 Es, 8. 京津 Es, 9. 辽河 Es, 10. 南阳 Eh,  
 11. 抚顺 E, 12. 茂名 E

## 二、不同类型的干酪根的热重、热解和质谱分析

### 1. 热失重分析

用热失重分析方法对两种不同类型的演化程度低的干酪根（巴黎盆地下托阿斯统干酪根 II 类，及喀麦隆杜阿拉盆地上白垩统 III 类干酪根）进行比较，可以看出以下的情况（图 1-4）。

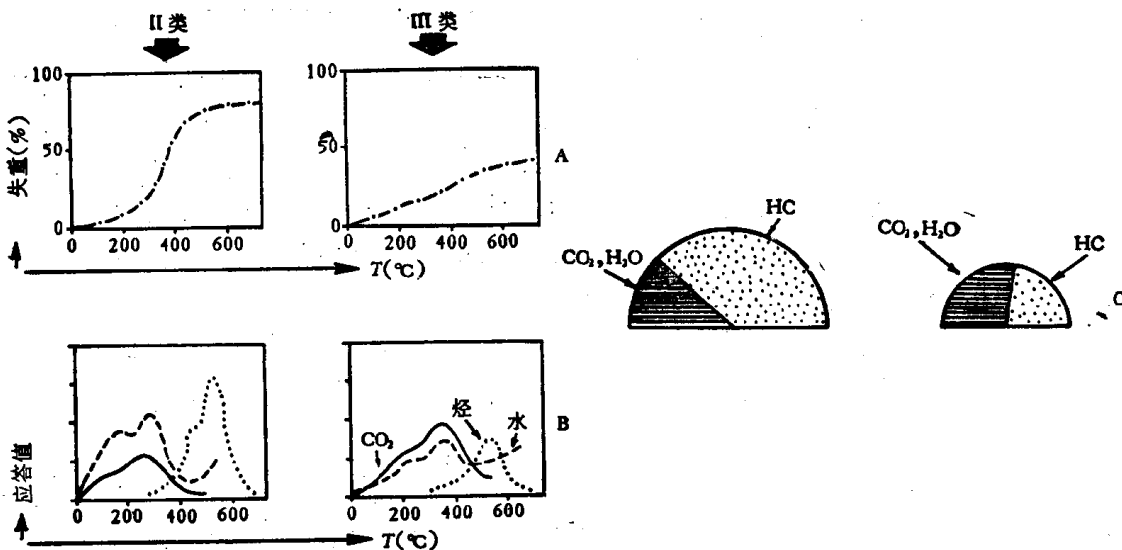


图 1-4 II 类和 III 类干酪根的比较

(Espitalié, 1977)

- A. 热失重分析 B. 热解产物的质谱分析 C. 热解分析所示的烃类和含氧化物的分布

以每分钟 4℃ 的程序升温热失重分析, 巴黎盆地下托阿斯统的干酪根在 550℃ 时失重达 70%, 比在 550℃ 时失重不超过 30% 的杜阿拉盆地上白垩统干酪根失重率高一倍左右(图 1-4A)。

## 2. 质谱分析

热解过程中生成的产物的质谱分析结果是, 不论那一种类型的干酪根热解过程中主要在 100℃ 至 400℃ 的低温间隔释放出含氧化合物(二氧化碳和水), 特别在 350℃ 温度时释放出的含氧化合物最多, 至 400℃ 时则下降, 大于 400℃, 释放出的二氧化碳和水量很少, 但在 400—500℃ 之间, 水的量又有新的上升, 这一温度区间大致相当于干酪根热解释放烃类的温度。

这些不同组分的瞬时形成曲线(图 1-4B), 证实在热重分析中观察到的这两类干酪根的差异, II 类干酪根与 III 类干酪根比较, 前者释放出的烃类多, 而后者释放出的含氧化合物多。

## 3. 热解产物烃类和含氧化合物的量的比较

热解所产生的烃类和含氧化合物的总量(图 1-4C) 证明干酪根中观察到的不同官能团的分布。巴黎盆地的下托阿斯统干酪根热解产物总量是两倍于喀麦隆杜亚拉盆地上白垩统干酪根, 前者产生的含氧化合物(二氧化碳和水)只占 25%, 而后者则为 50%。

对一种干酪根来说, 在程序升温至 400℃ 过程中释放出来的含氧化合物(二氧化碳和水)中的氧, 应该代表这干酪根元素分析得到的氧的含量, 同样热解至 550℃ 过程中释放出的碳氢化合物(烃)的氢, 应该代表这干酪根元素分析所得到的氢的含量。

## 三、干酪根的热失重分类和热解烃量

把干酪根在 600℃ 时的热失重百分率作纵座标, 在 400℃ 时的失重百分率作横座标作图, 可以看出如同 H/C 和 O/C 原子比图那样, 可以区分出不同类型的干酪根。杜阿拉盆地上白垩统干酪根(III 型)在 600℃ 温度下失重率很低(30%), 巴黎盆地下托阿斯统的干酪根(II 型)以及绿河页岩与波斯湾白垩系的干酪根(I 型)在 600℃ 温度下失重则大得多(60—80%)(图 1-5)。

相应的是, 各类未成熟生油岩热解生成的热解烃峰的大小和热解烃量与有机质的类型有密切关系(图 1-6), 泌阳凹陷泌 80 井的 I 类生油岩的热解烃峰尖而长, 每 g 生油岩产生 20.04mg 烃, 最终热解温度较低, 只有 496℃, 而随着有机质类型的变差, 每 g 生油岩产烃量越来越少, 峰形逐渐变宽, 最终热解温度也越来越高。III 类生油岩的最终热解温度达 561℃, 而热解烃量只有 0.65mg/g。

## 四、干酪根在深成作用阶段的演变

不同成熟度的干酪根的理化性质是严格按照演化轨道变化的, 这与生油岩中的有机质在成岩作用和深成作用阶段中的演化是相符的。对于一个已知类型的干酪根在埋藏过

程中，由于温度和压力的作用所发生的演化是沿着其中的一条演化轨道进行。图 1-7 为

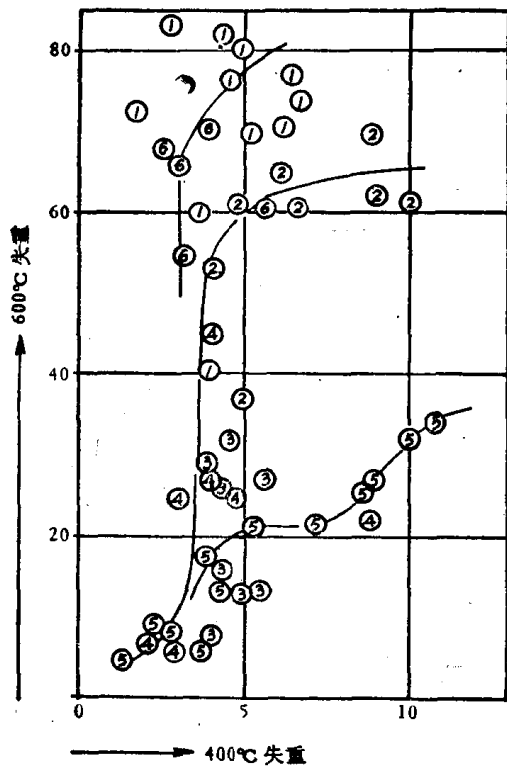


图 1-5 干酪根的热失重分类 (Espitalié, 1977)

- 1. 绿河页岩
- 2. 巴黎盆地托亚斯统
- 3. 利比亚志留、泥盆系
- 4. 斯比毕上三叠统
- 5. 杜亚拉盆地白垩系
- 6. 波斯湾白垩系

用五个同是 II 类但演化度不同的干酪根的理化分析结果来研究演化过程。这些干酪根都是沿着 II 型的演化轨道进行的。

图 1-7 中的  $B_0-B_4$  是不同演化度的干酪根样品，分别进行红外光谱，热失重和质谱分析，演化首先是从 O/C 的变小表现出来，氧的迅速变小与红外光谱的羰基的逐渐变小有关，同样也与质谱测定的 400°C 以前热降解生成的水和二氧化碳的数量逐渐变小有直接关系。演化继续进行，氢逐渐减少(主要是以烃的形式跑掉)，表现为 H/C 的变小和脂肪族甲基次甲基的逐渐消失，以及热失重越来越小，相应从质谱分析结果看碳氢化合物(烃类)大大减少。

从前述不同类型的有机质和同类而成熟度不同的有机质的失重量和热解烃量和二氧化碳变化实例，我们可以得出以下的认识，即热解评价生油岩的基础在于测定热解烃和二氧化碳的含量，并以此来判断有机质类型和成熟度。但是要直接热解岩石就会遇到如何区分有机氧和无机氧的问题。

由于矿物的热分解会生成水(因为存在氢氧化物和粘土矿物结晶水)及二氧化碳(因为存在碳酸盐矿物)。这些矿物产生的氧化物与干酪根产生的氧化物也就可能存在相互混淆的问题。因此需要研究沉积岩中常碰到的主要矿物的热失重，以便划分只有有机质

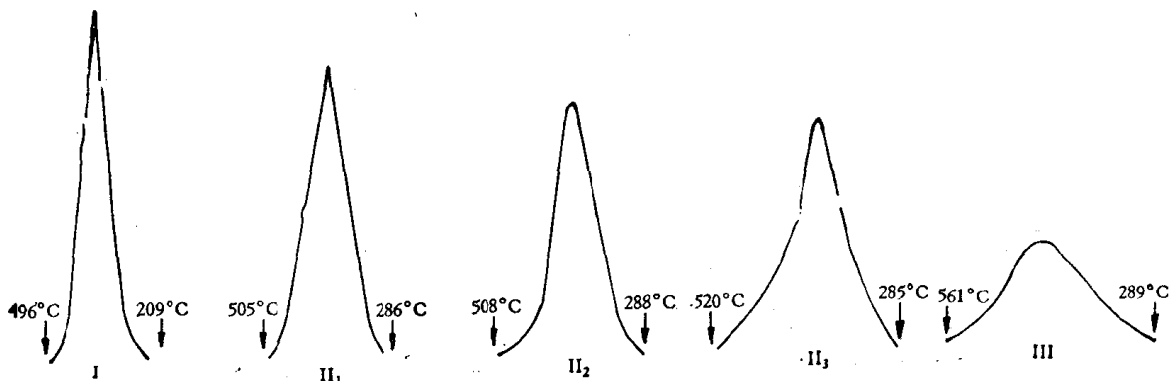


图 1-6 泌 80 井各类生油岩的热解烃峰形和最终热解温度

- I 类: 热解烃量 20.04 mg/g
- II<sub>1</sub> 类: 热解烃量 19.22 mg/g
- II<sub>2</sub> 类: 热解烃量 6.93 mg/g
- II<sub>3</sub> 类: 热解烃量 2.09 mg/g
- III 类: 热解烃量 0.65 mg/g

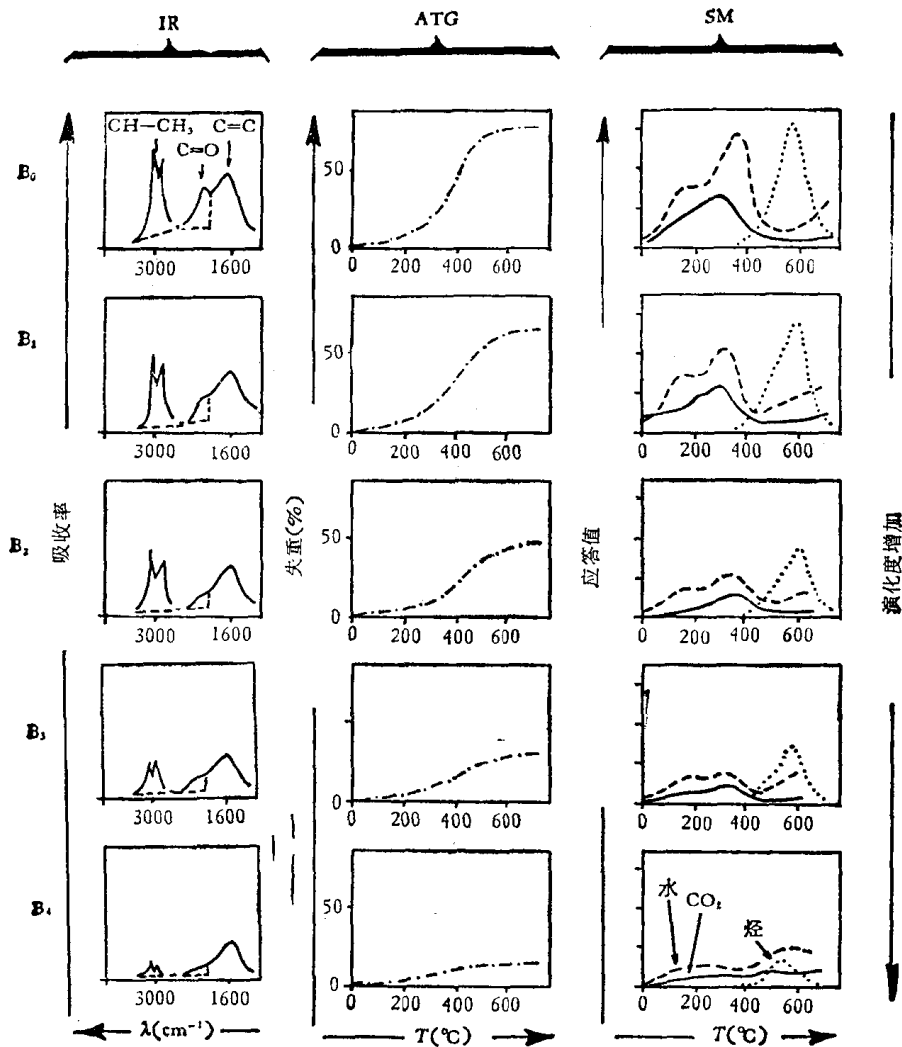


图 1-7 II 类干酪根的演化过程

(Espitalié, 1977)

IR: 红外光谱分析 ATG: 热失重分析 SM: 质谱分析

的含氧化物热解出来而矿物的含氧化物未热解出来的温度范围。

## 五、沉积岩主要矿物的热分解研究

法国石油研究院曾对一些碳酸盐纯矿物（菱铁矿、方解石、白云石）及一些粘土矿物（高岭石、蒙脱石、伊利石）进行了热失重分析（图 1-8）（Espitalié, 1977）。

（1）所研究的主要碳酸盐矿物在低于 400℃ 温度不分解，即不释放出二氧化碳，即使碳酸盐中最不稳定的菱铁矿也是在 400—600℃ 时才分解，而方解石和白云石则在温度更高（500—600℃）时才开始分解。但在实践中使我们认识到，如果岩石中含碱（碳酸钠或碳酸氢钠）时，由于碱在 400℃ 温度以下会分解成二氧化碳，这就会引起对有机氧化物的干扰，所以对岩样中含碱的陆相沉积岩或由于钻井等过程中泥浆存在碱对岩样的污染时，应在进行分析前用水洗处理等措施除碱，然后进行样品分析。

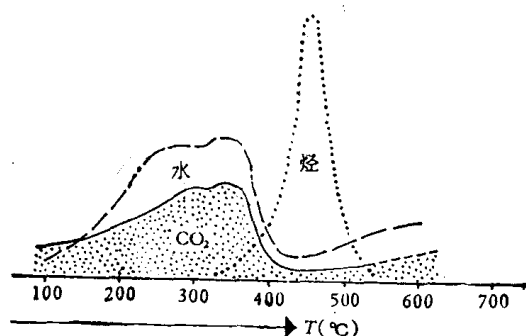
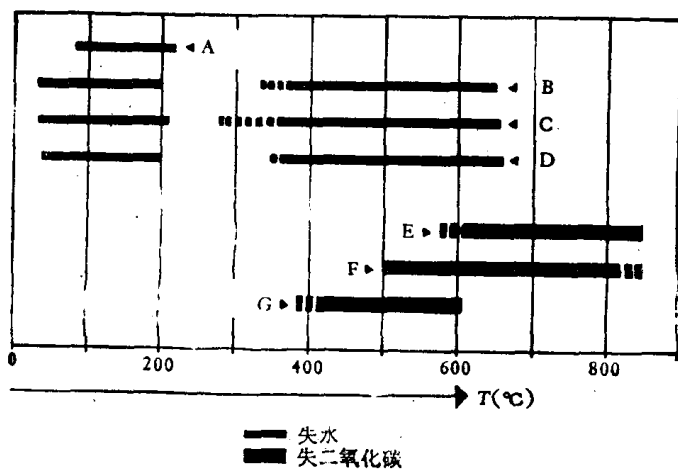


图 1-8 主要矿物的热重分析和热解产物的质谱分析  
(Espitalié, 1977)

A. 石膏 B. 高岭石 C. 伊利石 D. 蒙脱石 E. 方解石 F. 白云石 G. 菱铁矿

(2) 粘土矿物到 200°C 时失去水合物, 然后从 300°C 温度开始失去结晶水。对大量粘土矿物的分析研究表明, 不存在粘土矿物分解生成水的温度范围。

从以上分析结果可以看出, 当研究岩石有机质时, 只能考虑二氧化碳的合理利用, 热解温度应控制不超过 400°C, 即菱铁矿开始分解的温度。这温度范围也与干酪根在热解过程中产生的二氧化碳温度范围相符合。

岩石有机质热解过程中释放出来的烃类, 可用特定的检测器 (如氢离子火焰鉴定器) 直接从岩样中测出, 其热解温度可达 600°C。根据质谱分析结果, 有机质热解过程中有矿物质存在, 不会改变碳氢化合物被释放的温度范围。

## 六、热解分析的氢指数 ( $I_H$ )、氧指数 ( $I_O$ ) 与 H/C 及 O/C (原子比) 的相关性

热解分析是在惰性气体氮中对含有机质的岩样进行程序升温加热, 对其所释放出来的烃类和氧 (以二氧化碳形式表现) 作出选择性检测和定量分析。法国石油研究院曾用各种类型和各不同成熟度的干酪根进行热解, 测定以每分钟 25°C 的程序升温到 550°C 的热



解烃量,和测定在 390°C 以前所收集到的有机二氧化碳量,从而计算出干酪根中每 g 有机碳所产生的 mg, 烃量(氢指数)和 mg, 二氧化碳量(氧指数),并把这两个参数与干酪根元素分析取得的 H/C 和 O/C (原子比)进行比较,研究其相关性,结果见图 1-9 和图 1-10 (Espitalié, 1977)。

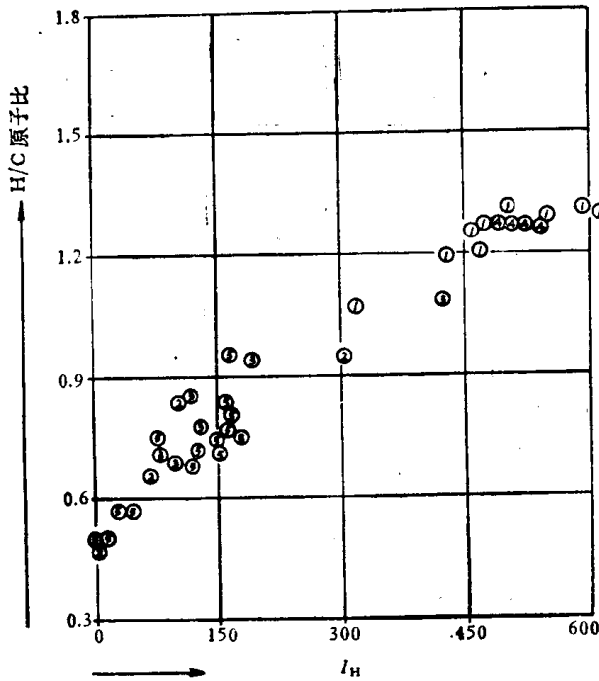


图 1-9 氢指数与 H/C (原子比)的关系  
(Espitalié, 1977)

1. 巴黎盆地 2. 斯比毕 3. 利比亚 4. 波斯湾  
5. 喀麦隆洛巴巴

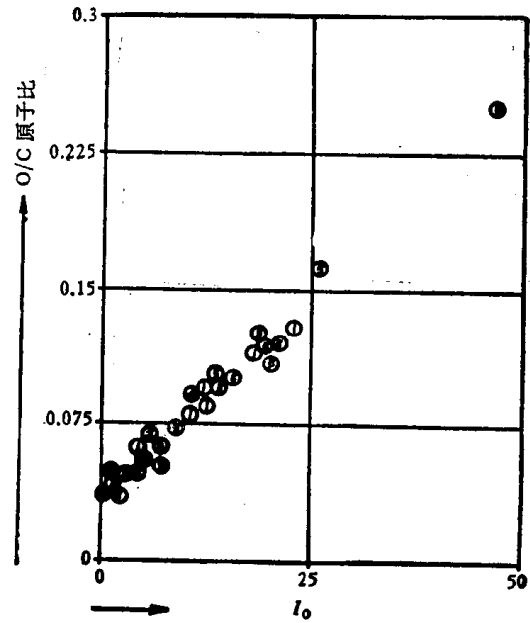


图 1-10 氧指数与 O/C (原子比)的关系  
(Espitalié, 1977)

1. 巴黎盆地 2. 斯比毕 3. 利比亚 4. 波斯湾  
5. 喀麦隆洛巴巴

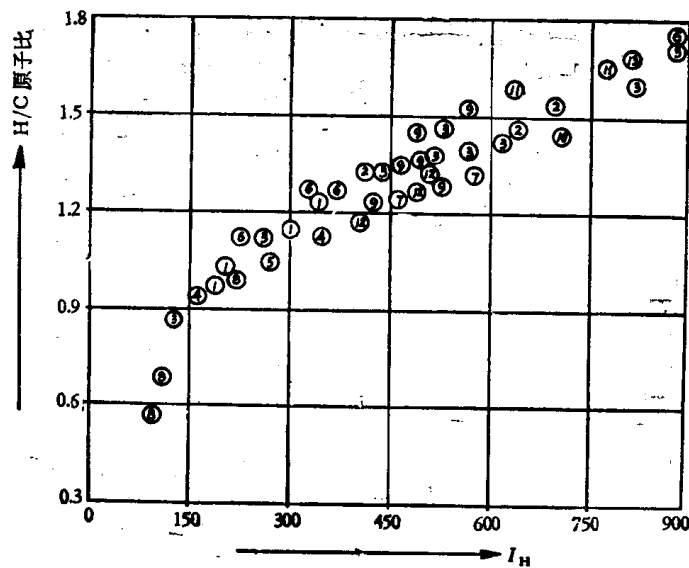


图 1-11 我国生油岩氢指数与 H/C (原子比)的相关性

1. 柴达木 E、Q 2. 大庆 K 3. 泌阳 E 4. 茂名 5. 抚顺 6. 北部湾 E 7. 东营 E 8. 长庆 J  
9. 京津 E 10. 辽河西 E 11. 辽河东 E 12. 渤海 E 13. 南阳 E

从图 1-9 和图 1-10 看出氢指数与 H/C (原子比)之间具有很好的相关性,注意到氢指数在 H/C (原子比)为 0.43 左右便消失,这可能是由于干酪根不能产烃的核的氢造成的。氧指数与 O/C (原子比)之间同样存在着良好的相关性,尽管分析得到的二氧化碳并不完全代表干酪根元素分析所定量的氧(因为干酪根中还存在着羟基 OH 官能团),当 O/C (原子比)在 0.03 附近时,氧指数为零,这是由于水分子中的氧造成的。

同样我们也作了我国各地生油岩的氢指数与 H/C (原子比)和氧指数与 O/C (原子比)的相关图(图 1-11 及图 1-12),表明同样有良好的相关性。

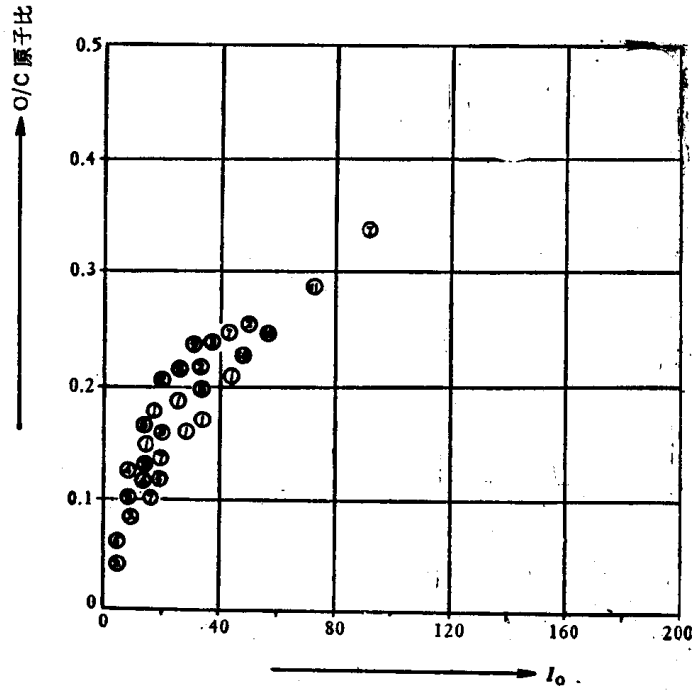


图 1-12 我国生油岩氧指数与 O/C (原子比)的相关性

1. 泌阳 E 2. 大庆 K 3. 辽河西 E 4. 长庆 J 5. 东营 E 6. 南阳 E 7. 柴达木 E、Q  
8. 京津 E 9. 抚顺 10. 北部湾 E 11. 辽河东 E 12. 茂名