

烃源岩有机质热演化过程中碳氢含量的变化

王新洲

(胜利石油管理局地质科学研究院, 山东东营 257015)

本文通过对大量地化数据(包括模拟试验数据)的回归分析, 给出了根据干酪根类型和成熟度(R_o)求出烃源岩降解残碳率和氢碳原子比的经验方程。

关键词 干酪根 有机质热演化 降解残碳率 $H/C-R_o$ 关系

作者简介 王新洲 男 56岁 高级工程师 石油地球化学

为了在资源评价中求得可靠的油气生成量, 必须定量研究干酪根中碳、氢、氧等主要元素含量的变化规律。

本文根据国内外3个地区137块自然演化样品和国内两个地区116块次人工热演化模拟试验样品的分析资料, 得出了反映降解残碳率和 H/C 值同 R_o 值相关关系的经验方程。

一、研究方法

本文涉及的国内自然演化样品, 其最大深度为4778 m。超过这一深度的样品只有5块, 均采自美国俄克拉何马州 Washita 郡 Bertha Rogers 1号井(这5块样品的基础资料引自 L. C. Price, 1981)。样品情况如表1所示。

表1 自然演化样品概况

样品数 (块)	合 计	137
	济阳坳陷	117
	华北地区	11
	美国俄克拉何马州	9
深度范围		地面露头, 3块; 1089—4778 m, 129块; 4866—8470 m, 5块
层 位		E, P, C—D
R_o 值 (%)		I型, 0.28—0.89; I ₁ 型, 0.29—0.91; I ₂ 型, 0.30—0.82; II型, 0.25—1.60; III型, 0.57—4.00

人工热演化模拟试验是直接用水源岩样品在密封的不锈钢高压釜中进行的, 各次试验的试验方法类似^[1,2]。样品是不成熟生油岩(孤南31除外)。温度变化在200—600℃范围内, 时间为自4至288小时不等。每次试验都将气、液、固三态产物进行了系统的地质分析。有机

碳含量是用 LECO CS-344 分析的。干酪根类型是根据镜下鉴定结果并参照元素分析结果综合确定的。 R_o 值主要是用 MPV-2 显微光度计测定的, 对于 I 型干酪根的 R_o 值, 用干酪根藻质体红/绿商 (Q 值) 进行了校正或恢复^[3]。元素组成是用意大利 1104 型元素分析仪和西德 CHN-O 快速元素分析仪测定的。模拟试验样品概况如表 2 所示, 其中测了降解残碳率的 8 个样品, 地化数据如表 3 所示。

表 2 人工热演化模拟样品概况

干酪根类型	采 样 井 号	试验次数
I	通 29, 纯 11, 利 14, 胜 88	27
I ₁	王 33, 草 13—15, 罗 30, 安 2*	34
I ₂	青东 1, 营 10, 草 13—15A	23
II	昌 25, 永 12—6, 孤南 31, 泉 282*	32

* 据张振才等, 1984。

分别用直线函数、双曲线函数、幂函数、两种指数函数、对数函数和 S 型曲线函数对基础数据进行了回归运算, 以对数函数和指数函数效果最佳。

二、结果与讨论

(一) 有机质的残碳率

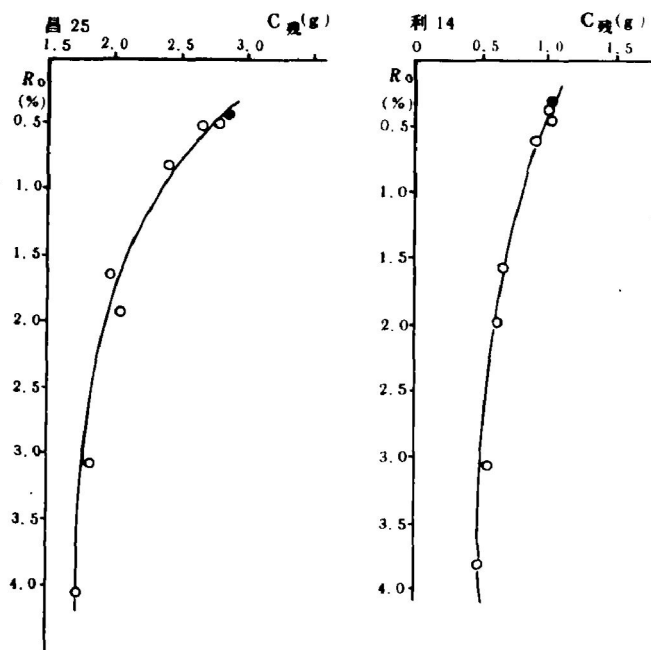


图 1 在人工热演化模拟试验中样品残余有机碳含量随成熟度而变化的实例

烃源岩有机质的成熟度达到 $R_o = 0.5\%$ 时的有机碳, 本文称为原始有机碳 ($C_{原}$)。

烃源岩有机质经过热演化, 其成熟度达到 $R_o > 0.5\%$ 后的有机碳, 本文称为残余有机碳 ($C_{残}$)。

有机质的残碳率 ($K_{残}$) 指的是丰度比

$$K_{残} = C_{残} / C_{原} \quad \dots\dots (1)$$

将每块模拟试验样品实验前的有机碳重量和实验后的残余碳重量以及相应的 R_o 实测值点在坐标纸上, 并把数据点联成了光滑曲线 [举 I 型 (利 14) 和 II 型 (昌 25) 各一例, 如图 1 所示]。从图 1 曲线可以看出, $C_{残}$ 和 R_o 的相关性是比较理想的。从上述曲线图上读取了对应于不同 R_o 值的 $C_{残}$ 值, 按单井算出了降解残碳率, 并分别计算了 I、I₁、I₂、II 共 4 种干酪

表3 模拟原样数据表

编号	井名	层位	井深 (m)	岩性	C (%)	A (%)	R _o (%)	A/C (mg/gc)	HC (mg/gc)	族组分(%)				干酪根					粘土等矿物(%)				
										烷	芳	非	蒾	H/C	O/C	类型	1-M	$\frac{M}{1-M}$	1	K	方解石	白云石	黄铁矿
M1	桩88	E ₃	2805— 2807	灰黑色 泥岩	4.12	0.4809	0.36	117	66	38.65	17.87	36.23	0.48	1.40	0.097	I	29	20	5	5	15	0	4
M2	利14	E ₃	2148— 2157	灰色泥岩	4.17	0.3815	0.33	91	27	15.17	14.22	50.24	0.00	1.41	0.091	I	21	50	8	5	22	0	0
M3	纯11	E ₂	2147— 2165.69	灰色泥岩	3.50	0.1735	0.32	50	24	26.21	21.84	51.46	5.83	1.44	0.079	I	17	40	2	1	42	2	2
M4	草13-15	E ₃	1239.12— 1286.48	灰色泥岩	2.29	0.1421	0.32	62	22	20.10	15.31	46.89	2.39	1.38	0.123	I ₁	4	20	2	8	28	0	2
M5	罗30	E ₂	1660— 1670	褐色泥岩	3.12	0.3111	0.25	100	33	17.50	15.00	51.00	0.00	1.48	0.102	I ₁	12	50	8	4	25	5	0
M6	营10	E ₃	2715.81— 2727.01	灰黑色 泥岩	1.19	0.0437	0.48	37	9	10.67	14.00	35.33	18.00	1.06	0.122	I ₂	24	20	12	7	2	0	0
M7	昌25	E ₂	1314— 1396	黑色含碳 屑泥岩	11.4	0.2753	0.42	24	7	17.10	10.36	20.73	32.12	1.18	0.140	I ₁	57	80	0	2	2	0	2
M8	孤南31	C-P	2853.25— 2854.85	煤(屑)	47.18	2.2445	0.71	59.07	11	4.78	13.88	18.18	64.11	0.72	0.09	I ₁							

I-M, 伊蒙层; I, 伊利石; M, 蒙脱石; M/I-M, 泥层比; K, 高岭石。干酪根类型为综合分类, I型均为接近 I₁ 型者。

根类型对应于不同 R_o 值的 $K_{残}$ 平均值, 以便输入计算机进行回归计算。回归计算结果如表 4 和图 2 所示。

表 4 降解残碳率回归方程

干酪根类型	公 式	相关系数
I	$K_{残} = 0.842 - 0.524 \log 100R_o \dots\dots (2)$	$r = -0.9867$
II ₁	$K_{残} = 0.853 - 0.490 \log 100R_o \dots\dots (3)$	$r = -0.9903$
II ₂	$K_{残} = 0.884 - 0.391 \log 100R_o \dots\dots (4)$	$r = -0.9992$
III	$K_{残} = 0.889 - 0.375 \log 100R_o \dots\dots (5)$	$r = -0.9974$

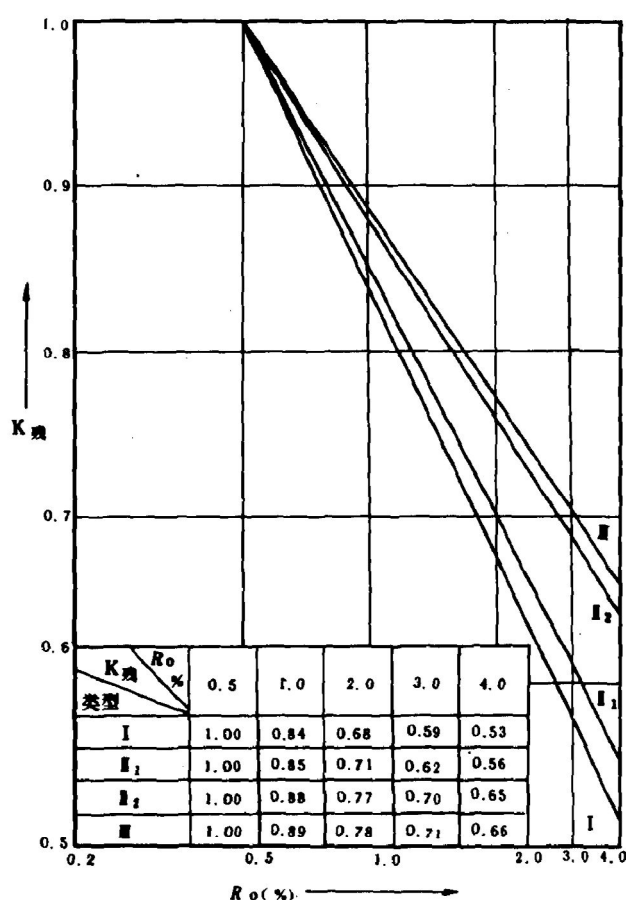


图 2 $K_{残}-R_o$ 关系图

可溶有机物碳重量求得的。求出不同演化阶段的 $K_{残}$ 后, 用计算机进行了回归分析, 得出的结果如表 5 和图 3 所示。

在 R_o 约为 0.9% 时 (生油高峰), $K_{残}$ 下降特别快。此后, 已生成的油发生裂解, 在生气的同时, 缩合的含高碳固体重新返回到干酪根中。由于 I 型干酪根生成的油多, 所以在图 3 上, I 型干酪根的点的分布最为明显。遗憾的是回归曲线对这种现象未能表达出来。

从图 2 可以看出, I 型曲线和 II₁ 型接近, II₂ 型和 III 型接近。这是因为它们的原始母质相近之故。

有了这组公式, 只要知道地质体中有机质的类型和 R_o 值, 就可以求出 $K_{残}$ 。有了 $K_{残}$ 和 $C_{残}$, 用公式 (1) 就可以求出 $C_{原}$ 。式中均将 R_o 值乘以 100, 例如当 $R_o = 0.5\%$ 时, $100R_o = 0.5$ 。

尽管计算公式的相关系数很高, 却不能说明它与自然演化的符合程度已达到完美的地步, 因为它只是对人工热演化模拟试验的描述。人工演化所测的有机碳, 不仅包括了干酪根的碳, 还包括生成油的碳。人工演化不存在运移出去的油, 而自然演化一般都存在, 而且在不同的空间位置运出量不同。

(二) 干酪根的降解残碳率 ($K_{残}$)

$$K_{残} = C_{残} / C_{原} \dots\dots (11)$$

式中 $C_{原}$ —— $R_o = 0.5\%$ 时干酪根碳的重量, 即干酪根原始有机碳的重量。

$C_{残}$ ——在 $R_o > 0.5\%$ 时干酪根残余碳的重量。

干酪根的原始碳和残余碳重量, 是用模拟实验前后样品的有机碳重量扣除

表 5 $K_{k残}-R_o$ 关系式

干酪根类型	公 式	相关系数
I	$K_{k残} = 0.548 \times e^{0.239/R_o} \dots\dots (6)$	$r = -0.889$
I ₁	$K_{k残} = 0.584 \times e^{0.215/R_o} \dots\dots (7)$	$r = -0.978$
I ₂	$K_{k残} = 0.642 \times e^{0.178/R_o} \dots\dots (8)$	$r = -0.994$
II	$K_{k残} = 0.651 \times e^{0.172/R_o} \dots\dots (9)$	$r = -0.988$

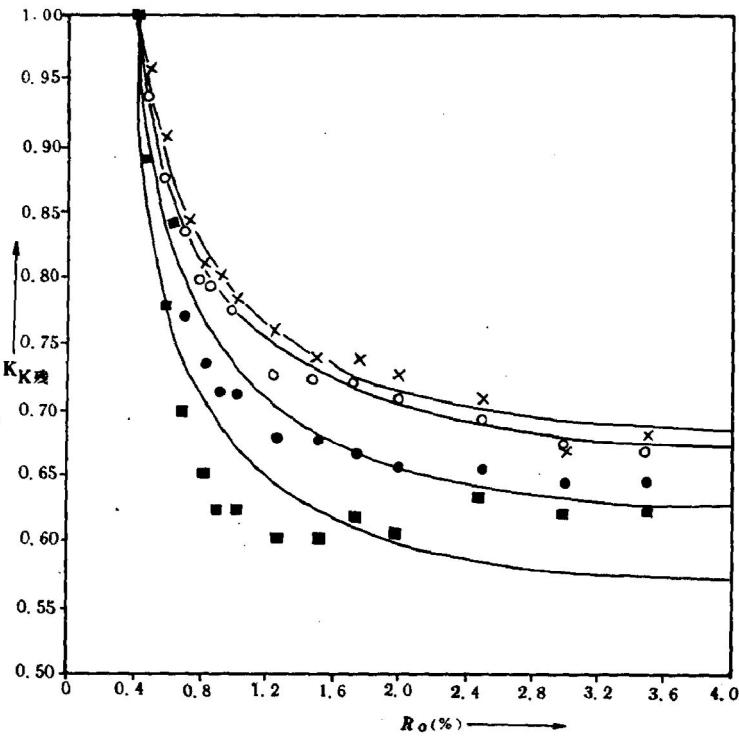


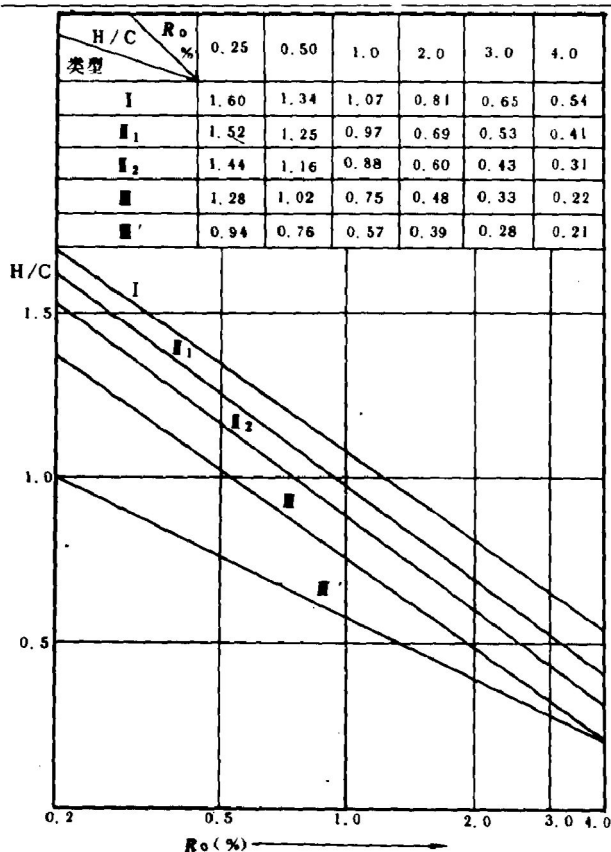
图 3 $K_{k残}-R_o$ 关系图

(三) $H/C-R_o$ 关系式

根据自然演化样品和人工热模拟演化样品的干酪根实测数据,经回归计算,得出的 $H/C-R_o$ 关系如表 6 和图 4 所示。

表 6 $H/C-R_o$ 关系式

干酪根类型	公 式	相关系数
I	$H/C = 1.0715 - 0.885 \log 100R_o \dots\dots (10)$	$r = -0.8582$
I ₁	$H/C = 0.9688 - 0.9229 \log 100R_o \dots\dots (11)$	$r = -0.8871$
I ₂	$H/C = 0.8758 - 0.9316 \log 100R_o \dots\dots (12)$	$r = -0.8870$
II	$H/C = 0.7494 - 0.8874 \log 100R_o \dots\dots (13)$	$r = -0.8292$
II'	$H/C = 0.5736 - 0.6098 \log 100R_o \dots\dots (14)$	$r = -0.9859$

图4 H/C— R_o 关系图

参 考 文 献

- 1 王新洲. 不成熟生油岩的热压模拟试验, 沉积学报, 1983, 1 (1), 118—128
- 2 王新洲. 济阳坳陷实用烃产率曲线. 见: 石油地质进展丛书1, 有机地球化学和陆相生油. 北京: 石油工业出版社, 1985, 273—280
- 3 李佩珍, 郭志刚. 干酪根藻质体荧光光谱红/绿高(Q值)的测定方法及应用, 淮南矿业学院学报, 1988, (1), 6—18
- 4 杨文宽. 油气定量预测方法的探讨. 石油与天然气地质, 1981, 2 (2), 104—113
- 5 李汶国. 各类干酪根不同成熟阶段生油量的讨论. 石油与天然气地质, 1981, 2 (3), 199—210
- 6 王新洲. 有机质生气量理论计算方法探讨. 见: 天然气地质研究论文集. 北京: 石油工业出版社, 1989, 126—137

H/C CONTENT VARIATION OF ORGANIC MATTER IN SOURCE ROCKS DURING THERMAL EVOLUTION

Wang Xinzhou

(Geological Research Institute, Shengli Petroleum Administration, Dongying, Shandong)

Abstract

According to geochemical data (including the data of simulated test of thermal degradation), the correlations between vitrinite reflectance and organic matter/residual carbon, H/C in kerogen were discussed and 13 correspondent regression equations were given in this paper.

表6中III型指常见的接近II₂型的III型干酪根, 含镜质体较多, 而III'型是比较少见的以惰质体为主的一种特殊干酪根类型。

从表1可知, 除III型样品外, I、II型干酪根样品的 R_o 值均在1%以内。也就是说 $R_o > 1\%$ 的数据点均为人工热演化模拟样品数据点。人工演化与自然演化在高成熟阶段的符合程度, 尚待实践检验。

虽然公式(1) — (14)是建立在大量实际资料基础上的, 但所用样品仍然是很局限的, 例如没有海相地层样品, 没有I、II型 $R_o > 1\%$ 的自然演化样品, I型干酪根样品缺少最好的, 而III型干酪根样品又是接近II₂的, 等等。

氧含量变化规律的研究是困难的, 因为干酪根的氧不仅来自母质, 还来自外界环境。本文没有讨论氧含量变化规律问题。