

油页岩有机碳的演化模式与评价方法

秦匡宗 劳永新 黄醒汉*

(华东石油学院)

从干酪根的结构特性和有机碳的化学构成出发,来研究干酪根的演化与评价,能够深入地揭示油气生成过程的本质,可靠地进行生油岩油气生成量的估测。基于这一考虑,人们提出了“有效碳”、“有潜力碳”等概念^[1,2]。

七十年代后期发展起来的固体样品 C-13 核磁共振波谱分析新技术——交叉极化与幻角自旋 (cross polarization and magic angle spinning, CP/MAS),可以直接测定固体试样中芳构碳与脂构碳的含量^[3],从而为研究干酪根有机碳的构成及其演化提供了新的有效手段^[4]。

抚顺和茂名的油页岩都是陆相沉积,成熟度低,有机碳丰度高,干酪根属于 I 型与 II 型之间 (表 2、3),因此是热演化模拟试验的理想样品。在前一阶段研究工作^[5]的基础上,本文利用抚顺和茂名油页岩热演化模拟试验结果,对有机碳构成的演化过程与干酪根的评价等问题,作初步的探讨。

一、实验方法

1. 热解实验方法

我们选用固体燃料化学分析中通用的评价油页岩的斐雪试验装置 (Fischer Assay) 进行了不同终温的热解试验。所用铝坩是符合我国煤炭工业部标准的 20 克铝坩^[6]。我们对它的改进是配置了程序升温控制仪与温度记录仪,使升温速度 (5℃/分) 的误差小于 0.2℃/分,终温误差小于 ±2℃。热解终温选择范围为 375—510℃,每次到达终温时,保持恒温 10 分钟。

热解是在常压下进行的,油气等产物不断被导出冷凝而得到回收。B. P. Tissot 等曾利用这种装置和法国石油研究院岩石评价仪对油产率为 1—8% 的巴黎盆地页岩作了大量的对比试验,发现它们的实验结果有很好的对应关系^[7]。我们对抚顺和茂名油页岩

表1 两种实验结果的比较

样 品	20克斐雪装置 (终温510℃)	岩石评价仪 (终温550℃)
抚顺油页岩	10.3% (油)	10.7% ($S_1 + S_2$)
茂名油页岩	8.5% (油)	9.9% ($S_1 + S_2$)

* 参加部分工作的刘润义、李浣香以及1984级同学施清华、巩春伟、张信伦、彭冰运。

进行的对比试验, 其结果见表1。

考虑到用变雪法进行试验时, 气体含有的烃未计入油产率之内(图1), 可以认为, 我们用这两种方法得到的试验结果也是很相近的。

2. 芳碳率的测定方法

芳碳率(aromaticity)指的是芳构碳与有机碳的含量之比。它的测定方法很多¹⁾, 其中以核磁共振(NMR)法最为可靠。对于固体样品, 则需用C-13 NMR(CP/MAS)技术。

R. J. Pugmire等^[9]曾对多种煤岩组分(芳碳率自0.13至0.72不等), 包括两种藻煤, 用C-13 NMR(CP/MAS)法测定了芳碳率, 又用测定挥发分与灰分的方法得到了它们的定碳比(fixed carbon), 然后回归为如下直线方程,

$$f_{\text{芳}} = 0.11 + F.C. \quad (1)$$

式中, $f_{\text{芳}}$ 为芳碳率, $F.C.$ 为定碳比。就抚顺和茂名油页岩而言, 其定碳比同利用C-13 NMR(CP/MAS)法测定的 $f_{\text{芳}}$ 值之间的关系, 与式(1)颇为相符(图1)。下文提到的干酪根芳碳率值, 都是用式(1)算出的, 定碳

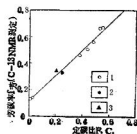


图1 芳碳率与定碳比的关系
1—煤岩组分(据 Pugmire et al., 1982), 2—茂名油页岩,
3—抚顺油页岩

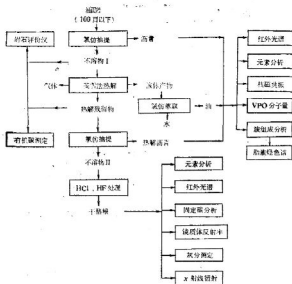


图2 热解试验与产物分析流程

1) 秦匡宗, 1984, 油页岩油母质芳碳率的测定, 油页岩科学研究论文集, 华东石油学院。

比则是按下式计算的^[1]：

$$F.C. = 1 - V - A \quad (2)$$

式中，V为无水基挥发分(%)，A为无水基灰分(%)，都是按煤炭工业部标准测定的^[6]。

对于可溶于常用溶剂的沥青和页岩油，芳碳率是从C-13 NMR谱直接计算的，或是用¹H NMR谱按下式计算的^[2]：

$$f_{\text{芳}} = 1 - H_{\text{脂}} / 2 C_{\text{有}} \quad (3)$$

式中， $H_{\text{脂}}$ 为从氢谱与元素分析得出的脂氢原子数， $C_{\text{有}}$ 为有机碳的原子数，数字2为假设的脂氢部分的氢碳原子比。文献中大量数据表明，对于沥青和重油，从碳谱与氢谱得到的芳碳率结果是很一致的^[10]。

3. 其他分析方法

红外光谱是用日立260-50型红外分光光度计测定的。岩石评价仪试验是用法国Rock-Eval II型仪器进行的，升温速率为25℃/分，终温为550℃，恒温1分钟。干酪根制备的步骤参见文献^[11]。他如元素分析、氯仿抽提等，均按常规方法进行(图2)。

二、主要实验数据

1. 试样的基本性质

抚顺油页岩样品取自西露天矿上层的富矿带，茂名样品取自金塘露天矿上层富矿带，油页岩以及除去矿物质后的有机质，其基本性质见表2及表3。

表2 油页岩试样的性质

样 品	有机碳 (重%)	有机质 (重%)	氢仿沥青 (重%)	岩石评价仪分析						主要矿物组成
				S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	S_3 (mg/g)	I_H (mg/g)	I_O (mg/g)	T_{max} (°C)	
茂 名	17.1	21.5	0.44	1.32	98.0	3.8	573.2	22.4	439	高岭石，石英 水云母，硫化铁
抚 顺	16.6	19.8	0.52	1.52	105.0	2.1	683.0	13.5	446	

表3 油页岩有机质的性质

样 品	元素分析 (重%)					(H/C)	(O/C)	510°C 热失重 (重%)	镜质体 反射率 (%)	自由电子浓度 (10 ¹⁸ /g)
	C	H	N	S	O(差)					
茂 名	79.4	9.6	1.6	1.1	8.3	1.45	0.078	63.1	0.32	4.3
抚 顺	79.8	10.0	2.2	1.0	7.0	1.60	0.066	66.2	0.33	5.8

2. 热解试验的产物产率

表4列出了抚顺和茂名油页岩经氯仿抽提后的样品，在斐甾铝甞装置中，以不同终温进行热解后的产物产率。

- 1) 用式(2)、(3)算出的芳碳率值，是否在很大程度上取决于样品的灰分含量？——编者
- 2) 核磁共振分析是委托中国科学院化学所作的。

表4 不同终温热解试验的产物产率 (重量, 以油页岩为基准)

产 物		热 解 终 温 (°C)					
		375	400	430	450	470/480*	510
抚 顺	热解残留物	90.1	95.1	90.8	86.2	82.9	81.7
	(其中热解沥青)	0.8	2.9	7.6	1.9	0.1	—
	油	0.9	1.1	4.4	8.6	10.2	10.3
	热解水	2.2	2.6	2.6	2.8	3.3	3.4
茂 名	气体+损失	0.8	1.2	2.2	2.5	3.7	4.7
	热解残留物	95.8	93.9	88.8	85.8	84.3	83.5
	(其中热解沥青)	1.2	2.7	5.2	1.1	0.2	—
	油	1.2	2.6	4.6	7.3	8.7	9.5
	热解水	2.1	2.3	3.2	3.8	3.9	4.0
	气体+损失	1.1	1.4	2.7	3.3	3.1	3.1

* 抚顺为480°C, 茂名为470°C。

图3为以干酪根为基准的产物产率与热解终温的关系曲线。干酪根的产率以有机碳平衡法计算得到^[14]。

3. 芳碳率的测定结果

表5列出了不同热解终温得到的干酪根、热解沥青、油以及热解残留物的芳碳率。其中干酪根芳碳率是根据定碳比用式(1)算出的, 热解沥青与油的芳碳率则是用核磁共振分析法测定的。

二、有机碳的演化动态

(一) 芳构碳在演化过程中的动态

干酪根中的有机碳, 按其化学结构不同, 大致可分为芳构碳、脂构碳以及与杂原子相联的杂构碳三类。杂构碳的含量较少, 主要与氧结合成羧酸、羟基、酯或醚, 在热解初期多生成CO与CO₂, 参与油气生成的较少。下文将着重讨论芳构碳与脂构碳在演化过程中的动态。

1. 干酪根中的芳构碳

由表5可见, 干酪根的芳碳率随着热演化的进程而升高, 在430至480°C之间, 芳碳率的升高很快。参照图3, 这一温度区间正是主要生油阶段。

热解残留物中有机碳与芳构碳含量的变化如图4所示。从图4可以看出, 有机碳含量随着热解进程而降低, 正好与产油率曲线相对应; 而芳构碳的含量, 却始终保持恒值而形成一水平直线。这意味着原始干酪根中的芳构碳并未转移到油气中去, 而原始干酪

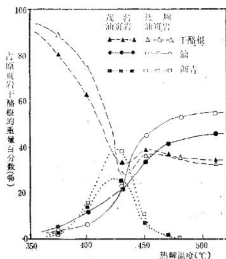


图3 干酪根热解产物产率与热解终温的关系

表5 热解产物芳碳率与终温的关系

产 物		热 解 终 温 (°C)					
		375	400	430	450	470/480	510
抚 顺	热解残留物	0.38	0.38	0.47	0.64	0.82	0.87
	其中干酪根	0.37	0.43	0.64	0.74	0.82	0.87
	其中热解沥青	0.28	0.28	0.30	0.39	—	—
	油	—	0.14	0.15	0.15	0.18	0.20
茂 名	热解残留物	0.41	0.44	0.55	0.72	0.82	0.89
	其中干酪根	0.42	0.46	0.71	0.79	0.82	0.89
	其中热解沥青	0.28	0.30	0.32	0.40	—	—
	油	—	0.15	0.18	0.18	0.19	0.22

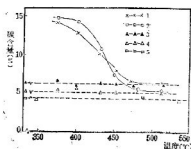


图4 热解终温与热解残留物中有机碳和芳构碳的关系

- 1—茂名, 有机碳; 2—抚顺, 有机碳;
3—茂名, 芳碳; 4—抚顺, 芳碳;
5—美国绿河油页岩, 芳碳(据Miknis, 1982)

中间产物。R. L. Braun 等曾根据 W. E. Robinson 等对美国绿河油页岩的热解实验数据, 从动力学角度, 对此作过很好的论证^[14]。但是他们均未对热解沥青的化学组成同时进行研究。

对抚顺和茂名油页岩来说, 在 410—440°C 这一较窄的温区内, 热解沥青产率最高(图 3)。这正处于热解生油高峰温度 ($T_{max}=439$ 与 446°C , 表 1) 之前。这一温区得到的热解沥青的芳碳率约为 0.28—0.32 (表 5), 与这两种油页岩原始干酪根的芳碳率 0.30—0.35 很接近。油页岩干酪根具有多聚物的结构特性, 它的结构单元的重量约为 4500u^[15]; 热解沥青的分子量则在 800 至 1800u 之间。可以认为, 热解沥青是干酪根热解聚的产物, 而原始干酪根中的芳碳, 随着热解聚而相应地进入热解沥青。

根据上节的讨论, 热解残留物中的芳碳原子不随演化进程而改变。于是合理的推论是: 热解沥青虽然包含了干酪根中的芳碳结构, 但当它进一步分解时, 这部分芳碳又几乎全部转化为固体残留物, 而并未或很少转化为油。由表 5 可见, 450°C 时少量热解沥青的芳碳率已增高到 0.40, 正是这一反应的结果。从图 3 可见, 干酪根产率在 430°C 处有一最低点, 亦即热解沥青产率的最高点。计算表明, 从 430°C 到 450°C, 热解沥青

根中的脂构碳亦未转移到残留物中来; 或者两者的转移量正好相等。这一现象与 F. P. Miknis 等对美国一些油页岩热解残留碳的研究结果相一致^[12]。

一些研究者用红外光谱法研究干酪根的热演化过程时, 曾经发现反映芳环 C=C 骨架伸展振动的吸收峰 (1600 cm^{-1}) 在演化过程中变化很少, 从而推论这些芳核对于生油没有作出重要贡献^[13]。我们的试验结果进一步证实了这一推论。

2. 热解沥青中的芳碳

热解沥青是干酪根热解时未挥发为油气的可溶性残留物, 可看作是干酪根生油的中

中芳碳的减少量,正好接近于干酪根中芳碳的增加量。

原始干酪根中的芳碳经过热解聚进入热解沥青,又经过热解缩合重新归属于不溶性热解残留物,这一历程中芳碳量基本保持不变,但它的结构状态则显然不同,形成了缩合程度很高的稠芳环结构(这一点在它们的 X 射线衍射分析中可以得到证实)。

3. 油中的芳构碳

这两种油页岩用斐雪法试验得到的页岩油芳碳率在 0.14 至 0.22 之间(表 5),随着热解终温升高而逐渐增长。此值远低于原始干酪根的芳碳率(0.30—0.35)。

美国绿河油页岩的芳碳率约为 0.20—0.22^[16],比抚顺和茂名低,而用斐雪法试验得到的页岩油芳碳率为 0.22,与抚顺、茂名页岩油几乎相等。这说明油的芳碳率与原始干酪根的芳碳率没有一定的关系,但是受热解温度条件的影响却较为明显。

根据我们对抚顺和茂名油页岩有机质芳碳结构的研究,它们主要是由 3—4 环渺位缩合的芳环系与 5—7 环缩合度较高的芳核所组成,而很少单环或双环结构。与之相反,页岩油中的芳环结构则以单芳环与双芳环为主,很少稠环结构。在干酪根的热解过程中,稠芳烃具有很高的热稳定性,它难以转化为油中的单环或双环芳烃,而只能逐渐缩聚为缩合程度更高的焦炭状残留物。

因此可以认为,油中的芳构碳,其主要部分应来源于脂碳结构部分的转化,特别是脂环结构的开裂与脱氢。

(二) 脂碳在演化过程中的动态

1. 脂构碳与油气生产率

如前所述,既然芳构碳对油气生成并无贡献,则脂构碳即为油气的生源,与油气生产率直接有关^[4]。根据上述试验结果,可知(图 5):

$$C_{油}/C_{脂}^{0} = C_{脂}/C_{脂}^{0} - 0.10, \quad (4)$$

式中, $C_{油}$ 与 $C_{脂}^{0}$ 分别为油中的碳原子数与热解残留物中的脂碳原子数,上标 0 表示原始含量。

为了进一步表示演化过程中脂碳剩余率($C_{脂}/C_{脂}^{0}$)与生油和生气的关系,图 5 的纵坐标改为 $C_{油}/C_{脂}^{0}$,则可得到图中的二次曲线。该曲线表明,在热演化的初期,即脂碳剩余率较高时,油转化率变化不大。而当脂碳剩余率降到 0.3 以下时,油转化率急剧下降;由于油转化率与气转化率之和为 1,故此时的气转化率相应剧增。

这说明由于演化程度不同,脂碳的化学结构性质也随着变化,因之它的生油生气能力也不同。演化初期,干酪根中的脂碳结构主要为长链的亚甲基桥或烷基,它们相继裂解转化为油,而产气较少。演化后期,残余的脂碳结构主要为烷基短侧链或脂环,它们的进一步裂解自然以产气为主。

干酪根在演化过程中红外光谱的变化证实了以上的论点。由表 6 可见,反映亚甲基结构 [$(CH_2)_n$, $n \geq 4$] 的 720 cm^{-1} 吸收峰,随着演化加深而迅速降低,到 430°C 即趋近于零。此后, 2920 cm^{-1} 吸收峰所反映的脂碳结构应为 $n < 4$ 的短侧链与环烷结构的贡献,它们在进一步热演化时,除一部分环烷有可能生油外,其余部分将主要转化为气。

图 5 右上角反映原始干酪根的数据离线较远,尤以茂名油页岩为甚。这可能是由于

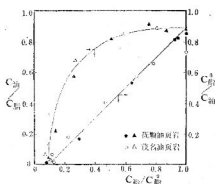


图6 不同转化深度残存物中脂碳转化率
对油转化率的的关系

$C_{脂}$ —残存物中的脂碳量 $C_{脂}^0$ —脂—原始脂碳量
 $C_{油}$ —油中脂碳量

烯与双烯，经Diels-Alder反应，环化成为环烯，进一步脱氢成为芳烃。据我们对抚顺和茂名页岩油组成与结构的初步研究，它们都富含链烯与双烯，双键碳的含量约占油中总碳量的5%，同时也确认有环烯结构的存在。链烯→烯炔→环烯→芳环，应是脂碳芳构化的途径之一。

表6 干酪根演化中反映脂烃结构的红外分析

样品	红外吸收峰 (cm^{-1})	原样	375°C	405°C	430°C	460°C	470/480°C	510°C
茂名	A 2920	26.5	33.8	23.5	8.3	5.0	2.0	0
	A 720	1.0	1.1	0.7	0.1	0	0	0
	$(A_{720}/A_{2920}) \times 100$	3.7	3.3	3.0	1.2	0	0	0
抚顺	A 2920	48.3	63.0	110.1	16.5	12.5	1.0	0
	A 720	2.3	2.5	2.6	0.02	0	0	0
	$(A_{720}/A_{2920}) \times 100$	4.8	3.9	2.4	0.1	0	0	0

芳构化的另一途径是脂环的脱氢。根据最近国外一些研究者对页岩油的结构研究^[16,17]，芳烃的主要组分是带有长链烷基的单环与双环化合物，多环芳烃的含量甚少。抚顺和茂名页岩油也不例外。在我们对抚顺和茂名页岩有机质脂碳结构的研究中，用色谱分析曾确认了甾烷、萜烷、 β -胡萝卜素等一系列脂环化合物的存在^[5]。这些脂环化合物在热解过程中容易发生脱氢与裂解，生成带有各种烷基的单环与双环芳烃。此外，一些甾烷也能在矿物催化下转化为芳烃^[20]。抚顺和茂名页岩有机质中脂环碳的含量约占脂碳总碳的20—35%，茂名的较高^[5]。这些脂环烃的脱氢裂解，是芳构化反应的重要途径之一。此外，一些与芳核联合的脂环，脱氢芳构化后合并于芳核结构，则有可能最终转化为残留物。

(三) 有机碳演化的反应模式

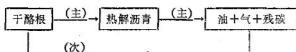
油页岩干酪根的热解模式，常以下列形式表示：

原始干酪根很不成熟，脂碳结构中包含了较多的与氧原子相结合的碳，它们在热演化初期多转化为CO与CO₂等气体，而降低了油转化率。

2. 脂构碳的芳构化

随着一部分脂碳结构转化为富氢的油，同时也有一部分转化为贫氢的芳构物。如前节所述，油中的芳构碳主要来自脂构碳的芳构化。据油的产率与芳碳率数据所作的测算，芳碳化的碳量约占原始干酪根中脂碳量的17—20%。

脂碳芳构化的反应十分复杂，大致可分两种途径。一是从脂链出发，先从芳核的 β 位或长链烷基中间部分开裂，生成链



黄第藩等最近曾对上述模式作了详尽的评述^[6]。我们的实验结果也肯定了上述模式基本正确。这一模式的缺陷是过于简略，需要根据干酪根有机碳在演化过程中的动态规律，予以充实。这些动态规律的基本点是：

(1) 干酪根首先通过脱氧等反应，大部分解聚为热解沥青。热解沥青的芳碳与脂碳的骨架结构，基本上与干酪根相似。

(2) 热解沥青进一步转化为油、气与残碳。在此过程中，芳碳的绝大部分缩合成为残碳，脂碳的绝大部分裂解成为油与气。少量单环和双环的芳构部分可能进入油中，少量与芳环相联合的脂环可能进入残碳。

(3) 一部分脂构碳通过环化与脱氢，转化为低分子量的芳烃，是油中的芳构组分的主要来源。

据此，我们试给出干酪根有机碳的热演化模式如图6所示。

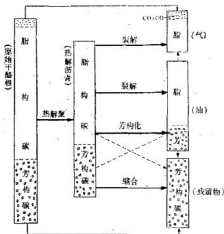


图6 干酪根有机碳的热演化反应模式

四、评价生油岩油气生成量的新方法

1. 有机碳的“质量参数” K_e 。

生油岩的油气生成量不仅与有机碳的数量相关，也与有机碳的质量有关。应该有一个反映有机碳转化为油气的“质量参数”作为评价生油岩的主要指标。

如上文所述，生油岩中有机质芳构碳的数量在演化过程中基本保持不变，油气中的碳均由脂构碳转化而来。所以从芳构碳与脂构碳的物料平衡出发，可以得出如下的关系式：

$$W^0 C_{有}^{f^0芳} = W^i C_{有}^{f^i芳}, \quad (5)$$

$$P_e = W^0 C_{有}^{f^0脂} - W^i C_{有}^{f^i脂}. \quad (6)$$

式中， W 为岩样重， $C_{有}$ 为有机碳含量（%）， $f^0芳$ 与 $f^i脂$ 分别为有机质的芳碳率与脂碳率， P_e 为已转化为油气的碳量，右上标 0 与 i 分别代表原始岩样与某一演化深度的岩样。从式(5)、(6)消去 $W^i C_{有}^{f^i脂}$ ，我们有：

$$P_e = W^i C_{有}^{f^i脂} \left[\left(\frac{f^0脂}{f^0芳} \right) \frac{f^i芳}{f^i脂} - 1 \right], \quad (7)$$

$$\text{或} \quad P_e = W^i C_{有} K_e, \quad (8)$$

$$\text{式中,} \quad K_e = \left(\frac{f^0脂}{f^0芳} \right) \frac{f^i芳}{f^i脂}. \quad (9)$$

若油气中的平均碳含量均以 0.83 计, 则单位重量岩样的油气生成量应为:

$$P = 1.2 C_{\text{有}} K_c \quad (10)$$

如果干酪根是成熟的, 或其氧碳原子比甚低, 则近似地可认为:

$$f_{\text{芳}} + f_{\text{脂}} = 1 \quad (11)$$

将式 (11) 代入式 (9), K_c 的计算式可简化为:

$$K_c = (f_{\text{芳}} / f_{\text{芳}}^0) - 1 \quad (12)$$

式 (10) 可写为:

$$P = 1.2 C_{\text{有}} [(f_{\text{芳}} / f_{\text{芳}}^0) - 1] \quad (13)$$

由此可见, 某一岩样的油气生成量, 可以用该岩样的有机碳含量与 K_c 的乘积来进行测算。我们称 K_c 为有机碳的“质量参数”。

2. K_c 的石油地球化学涵义

由式 (12) 可知, K_c 值取决于岩样在不同演化阶段的芳碳率。D. Vucellic 等主张用成熟前干酪根的芳碳率作为判别干酪根类型的参数^[10]。他们测定的数据有值得商榷的地方, 但是这种方法是有一定价值的^[14]。从现有的资料看, I 型干酪根, 以美国犹他盆地的绿河油页岩为代表, 它的芳碳率在 0.20—0.25 左右; 一些 II 型干酪根的油页岩, 芳碳率在 0.4 至 0.6 之间^[14]; III 型干酪根, 例如腐殖煤, 芳碳率往往大于 0.6。

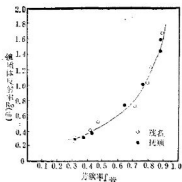


图7 干酪根镜质体反射率与芳碳率的关系

随着演化的加深, 芳碳率相应增高。图7表示抚顺和茂名油页岩人工热演化试验中得到的不同演化深度的干酪根的镜质体反射率 R_0 与芳碳率的关系。由图7可见, $f_{\text{芳}}$ 可以作为干酪根成熟度的一个指标。

K_c 作为有机碳的“质量参数”, 同时包含了类型与成熟度两个因素。由式 (12) 可见, 类型好、成熟度高的岩样, 具有较小的 $f_{\text{芳}}$ 与较高的 $f_{\text{芳}}^0$, 因之 K_c 值大, 有机碳的“质量”高, 单位重量有机碳的油气生成量多。 K_c 值的下限为零, 上限一般约为 4。

3. 以岩石评价仪实验数据检验油气生成量计算式

B. P. Tissot 等曾以美国绿河油页岩干酪根作为 I 型的代表, 以巴黎盆地和联邦德国 Toarcian 干酪根作为 II 型的代表, 腐殖煤作为 III 型的代表, 用氢指数 I_H 与峰温 T_{max} 为指标, 得到它们的自然演化途径如图8斜线部分所示^[5]。我们将表7中的 I_H 与 T_{max} 数据标绘在图8上(实线)。抚顺和茂名油页岩干酪根的类型介于 I 型与 II 型之间, 由图8可见, 这两种油页岩用斐雪法与岩石评价仪法联合进行的人工热演化模拟试验的结果, 与自然演化情况颇相符合。Tissot 等认为^[5], I 型与 II 型干酪根的人工热演化模拟结果与自然演化途径相符。

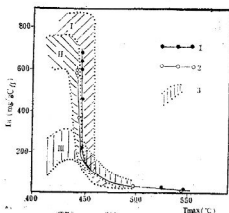
由于抚顺和茂名油页岩干酪根均很不成熟, 当用式 (13) 计算它们的油气生成量时, 我们取 375℃ 终温的热解残留物作为成熟前的岩样, 将表7中的数据按下式计算:

表7 抚顺、茂名油页岩不同终温下热解残留物的岩石评价仪测试结果

热解残留物		岩石评价仪测试结果					
产地	热解终温 (°C)	S_1 (mg/g)	S_2 (mg/g)	S_3 (mg/g)	T_{max} (°C)	I_H (mg/gC _有)	I_O (mg/gC _有)
抚顺	375	1.97	97.5	2.25	445	645	14.9
	400	4.87	88.2	1.55	446	595	10.5
	430	9.11	55.6	0.75	447	452	6.1
	450	5.01	18.0	0.80	445	215	9.1
	480	0.39	1.7	0.53	525	24	7.0
	510	0.15	0.6	0.36	546	8	5.1
茂名	375	2.50	87.1	2.41	443	594	16.5
	400	6.05	75.8	1.87	444	575	14.2
	430	8.30	41.0	0.92	445	361	8.2
	450	3.74	14.2	0.84	453	159	9.4
	470	0.96	2.7	0.80	496	35	10.5
	510	0.15	0.5	—	545	3.6	—

图8 干酪根自然演化与人工热演化中 T_{max} 与 I_H 的关系

- 1 - 抚顺油页岩人工热模拟演化途径;
2 - 茂名油页岩人工热模拟演化途径;
3 - I、II、III型自然系列样品演化区



$$P_{\text{实}} = (S_1 + S_2)_0 \times W_1 / W_0 - (S_1 + S_2)_i \quad (14)$$

式中, $P_{\text{实}}$ 为在某一演化阶段内单位岩样重量的实验油气生成量, W_1/W_0 为热解残留物的产率比, 下标 0 为 375 °C 终温下的试样, i 为某一终温下的试样。计算结果列于表 8, 相对误差平均为 6.8%。

五、结 论

1. 热解残留物中的芳碳量在整个热解过程中基本保持不变, 有机碳中芳构碳对油气生成的贡献甚微, 油气中的碳绝大部分来自干酪根中的脂构碳。

2. 油中的芳构碳主要来自脂构碳的芳构化。

3. 生油岩的油气生成量 P 为有机碳含量 $C_{\text{有}}$ 与有机碳的“质量参数” K_0 的乘积的

表8 油气生成量的实验值与计算值的比较

样品产地	热解终温 (°C)	热解残留物			油气生成量		相对误差
		产率 (W%) (据表4)	S_1+S_2 (mg/g) (据表7)	$f_{\text{总}}$ (据表5)	$P_{\text{计}}$ (mg/g) (据式13)	$P_{\text{实}}$ (mg/g) (据式14)	
抚顺	375	98.1	99.4	0.36	—	—	—
	400	95.1	93.1	0.38	8.9	7.4	0.20
	430	99.8	64.7	0.47	44.7	40.7	0.10
	450	86.2	23.9	0.64	81.1	85.5	0.06
	480	82.9	2.1	0.82	106.7	113.0	0.05
	510	81.7	0.7	0.87	119.3	116.1	0.03
茂名	375	95.8	89.6	0.41	—	—	—
	400	93.9	81.7	0.44	11.0	9.8	0.12
	430	88.8	49.9	0.55	45.4	45.7	0.01
	450	85.8	17.9	0.72	80.8	82.1	0.02
	470	84.3	3.6	0.82	91.5	98.1	0.07
	510	83.5	0.6	0.89	104.7	102.2	0.02

1.2倍。

4. 以上结论是否适用于Ⅱ型干酪根, 尚待研究。

(收稿日期 1984年8月20日)

参 考 文 献

- [1] Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1978, Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag, Berlin.
- [2] 杨文宽, 1981, 油气定量预测方法的探讨, 石油与天然气地质, 第2卷, 第2期.
- [3] Miknis, F. P. et al., 1979, Cross polarization C-13 NMR with magic angle spinning, American Laboratory, Vol. 11, P. 9-33.
- [4] Miknis, F. P. et al., 1982, C-13 NMR measurements of the genetic potentials of oil shales, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 46, P. 977-984.
- [5] 秦臣京, 劳永新, 1985, 抚顺茂名油页岩有机质的碳骨架结构, 第二次全国有机地球化学会议论文集, 石油工业出版社 (出版中).
- [6] 北京煤炭科学研究所, 1981, 煤炭化验手册, 煤炭工业出版社.
- [7] Tissot, B. P. and Vandenbroucke, M., 1983, Geochemistry and pyrolysis of oil shales, Preprints, Div. Petro. Chem., ACS, Vol. 28, P. 92-99.
- [8] 黄革藩等, 1984, 陆相有机质演化与成烃机理, 石油工业出版社.
- [9] Pugmire, R. J. et al., 1981, C-13 CP/MAS study of coal macerals of varying rank, New approaches in coal chemistry, ACS symp. ser. 169, Washington D. C., P. 23-42.
- [10] Retcofsky, H. L. and Link, T. A., 1978, High resolution ^1H , ^2H and ^{13}C -NMR in coal research, Analytical methods for coal and coal products, Vol. 1, P. 161-207.
- [11] 秦臣京, 1982, 抚顺、茂名油页岩有机质的含量及其元素分析, 华东石油学院学报, Vol. 6, No. 2.
- [12] Miknis, F. P. et al., 1982, Characterization of the residual carbon in retorted oil shale by solid-state C-13 NMR, Fuel, Vol. 61, P. 341-347.
- [13] Rouxhet, P. G. et al., 1980, Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy, Kerogen, Editions Technip Paris, P. 163-189.
- [14] Braun, R. L. et al., 1975, Oil shale pyrolysis, kinetics and mechanism of oil production, Fuel,

- Vol. 54, P. 129—131.
- [15] 秦匡宗等, 1984, Chemical structure investigation of Maoming oil shale kerogen by supercritical gas extraction, *Energy Sources*, Vol. 7, P. 237—255.
- [16] Netzel, D. A. et al., 1982, NMR study of US Eastern and Western shale oil produced by pyrolysis and hydropyrolysis *Fuel*, Vol. 61, P. 1101—1109.
- [17] Vucelja, D. et al., 1979, Potential of proton-enhanced C-13 NMR for the classification of kerogens *Fuel*, Vol. 58, P. 759—766.
- [18] Mikuš, F. P. et al., 1982, A NMR survey of US oil shales, *Proc. of 15th oil shale symp.*, Colorado School of Mine, P. 50—62.
- [19] Rovere, C. E. et al., 1983, Chemical characterization of shale oil from Condor, Australia, *Fuel*, Vol. 62, P. 1274—1282.
- [20] Frenkel, M. et al., 1977, Aromatization of limonene—A geochemical model, *Organic Geochemistry*, Vol. 1, P. 3—5.

EVOLUTION MODEL AND EVALUATION METHOD OF ORGANIC CARBON IN OIL SHALE

Qin Kuangzong Lao Yongxin Huang Xinghan

(East China Petroleum Institute)

Abstract

Thermal evolution of Fushun and Maoming oil shales is studied by Fischer Assay and Rock-Eval, and aromaticities of pyrolysis products are measured by nuclear magnetic resonance and fixed carbon ratio. In respect to the behavior of aromatic carbon and aliphatic carbon during thermal evolution, the authors found that the aromatic carbon pyrolysis residue remains unchanged, and the carbon contained in oil and gas are primarily originated from aliphatic carbon. Thus an evolution model of organic carbon fractions of kerogen is suggested. In consideration of the mass balance of aromatic carbon and aliphatic carbon during evolution, an equation relating oil and gas yield P , to the organic carbon content C_{org} and the "quality parameter" of organic carbon K_a is derived as follows,

$$P = 1.2 C_{org} K_a$$

Where K_a is equal to $(f_a^i/f_a^o) - 1$, f_a^i and f_a^o are the aromaticities of samples after and before the evolution respectively. The calculated values are checked by Rock-Eval experimental results, the average error is less than 10%.