

利用穆斯堡尔效应研究生油岩成熟度

邵涵如 吴卫芳

(中国科学院高能物理研究所)

尚慧芸

(石油工业部石油勘探开发科学研究院)

利用穆斯堡尔效应可以测定生油岩中铁白云石的相对含量,进一步可以推断生油岩的成熟度。但白云石铁与岩石总铁量之比,还与岩性有关。本文用3口钻井22个样品的资料对此作了说明。

一、引言

穆斯堡尔效应是一种无反冲 γ -射线共振吸收现象,能对 γ -射线进行十分精密的测量,因而能直接测量原子核与周围物质的超精细相互作用,提供有关物质结构的信息^[1-4]。目前已发现具有穆斯堡尔效应的同位素近100种,分别属于从钾到镅的43种元素,其中最重要的是 ^{57}Fe 和 ^{119}Sn 。

六十年代中期以前,人们曾利用化学方法分析地层中铁的价态和含量,以便说明地层的氧化还原特性^[5,6]。后来,铁的研究被忽视了。直到最近,Mørup等人才利用穆斯堡尔效应作了新的尝试。他们对丹麦北海油田一口干井的研究表明,生油岩中铁白云石的出现可能与成熟度有关。

二、基本原理

自由原子核在发射 γ -射线时,根据能量和动量守恒定律,将得到反冲能 E_R ;在吸收 γ -射线时,则必须得到“额外”的能量 E_R 才能产生与发射过程相同的两个能级之间的跃迁。为此,自由原子核发射的 γ -射线的能量与同类共振吸收要求的能量之间差 $2E_R$ 。原子核的能级宽度 Γ 很窄,通常 $2E_R \gg \Gamma$,所以平时观察不到 γ -射线共振吸收现象。

结合在固体晶格内的原子受晶场束缚,只能作晶格集体振动。按照量子力学原理,此时核有一定几率发生无反冲 γ -射线的发射或吸收,这就是穆斯堡尔效应。这部分几率即为“无反冲分数 f ”,与晶格振动的幅度有关。

处于固体中的原子核与外围电子和周围的原子会发生超精细相互作用,使核能级发生移位或分裂。使放射源相对于试样运动,利用多普勒移位补偿超精细相互作用引起的能量偏离,就能测量超精细相互作用的各种参数,得到有关试样的物质结构信息。

超精细相互作用主要包括下列3种(图1):

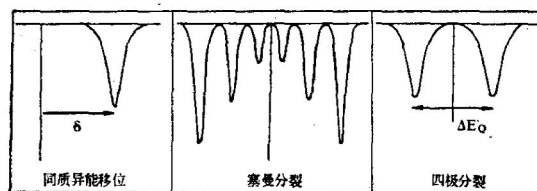


图1 三种超精细相互作用在穆斯堡尔谱中的反映

1. 同质异能移位或化学移位 核与外围电子的相互作用, 使谱线偏离零点, 反映原子的价态和化学键的性质等。

2. 核塞曼效应 核磁矩与核处磁场相互作用, 使谱线发生塞曼分裂, 反映物质的磁性质。

3. 电四级分裂 由核电荷的非球形分布, 在价电子分布和周围原子排列不对称产生电场梯度时引起的核能级分裂, 提供有关晶格对称性和晶位分布以及原子价键的信息。

三、实验与数据处理

样品采自江苏句容的3口钻井, 它们彼此相距2—3公里, 其中3号井有工业油流, 1号和2号井见油气显示。各个样品的地质情况见表1, 其中301a和301b为岩心, 其他均为岩屑。

表1 样品的地质情况

样号	深度(m)	岩性	时代	相	样号	深度(m)	岩性	时代	相
202	546.5	灰色灰岩	T ₂	海相	102	852.5	灰黑色泥岩	P ₁ ²	海陆交互相
203	599.5	灰色灰岩	T ₂	海相	103	901.5	黑色炭质(?)泥岩	P ₁ ²	海陆交互相
207	799.5	深灰色灰岩	T ₂	海相	104	949.5	黑色炭质泥岩	P ₁ ²	海陆交互相
208	749.5	深灰色灰岩	T ₁	海相	105	1000.5	深灰色泥岩	P ₁ ²	海陆交互相
209	899.5	深灰色灰岩	T ₁	海相	107	1100.5	深灰色泥岩	P ₁ ²	海陆交互相
210	939.5	灰黑色泥岩	T ₁	海相	108	1149.5	灰黑色泥岩	P ₁ ²	海陆交互相
211	999.5	深灰色泥(?)灰岩	T ₁	海相	109	1201.5	灰黑色泥岩	P ₁ ²	海陆交互相
212	1016.5	深灰色灰岩	T ₁	海相	110	1250.5	深灰色灰岩	P ₁ ¹	海相
213	1547.5	深灰色灰岩	T ₁	海相	301a	631.5— 634.75	深灰色泥岩	T ₁	海相
230	2958	深灰色泥岩	S ₁	海相	301b	631.5— 634.75	灰色灰岩	T ₁	海相
101	801.5	深灰色泥岩	T ₁	海相					

穆斯堡尔谱的测量在一台电磁驱动等加速型穆斯堡尔谱仪上进行, 放射源为 50mCi 的 ⁵⁷Co (Rh)。样品平均含铁量约 2%, 样品重 200—600 mg。每个试样都在室温下测量, 部分样品测了液氮谱, 都未见磁分裂。典型的室温谱见图2。大部分样品也照了 X-光谱, 结果与穆斯堡尔谱一致。

数据分析采用折叠谱, 用最小二乘法拟合程序 (MPSHRI) 分析, 每个谱的拟合优度均近于1, 各矿物相按表2的数据分类。最后结果见图3。因粘土矿物不是本文的主

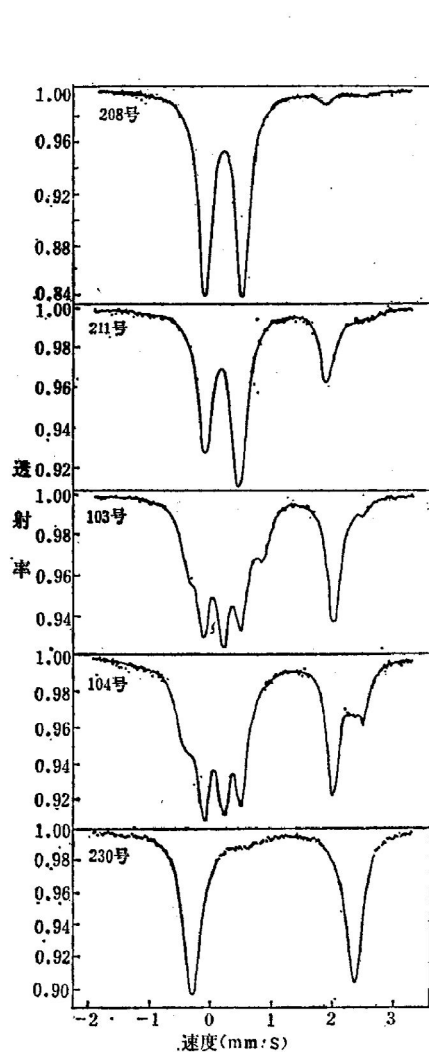


图2 几个样品的穆斯堡尔谱

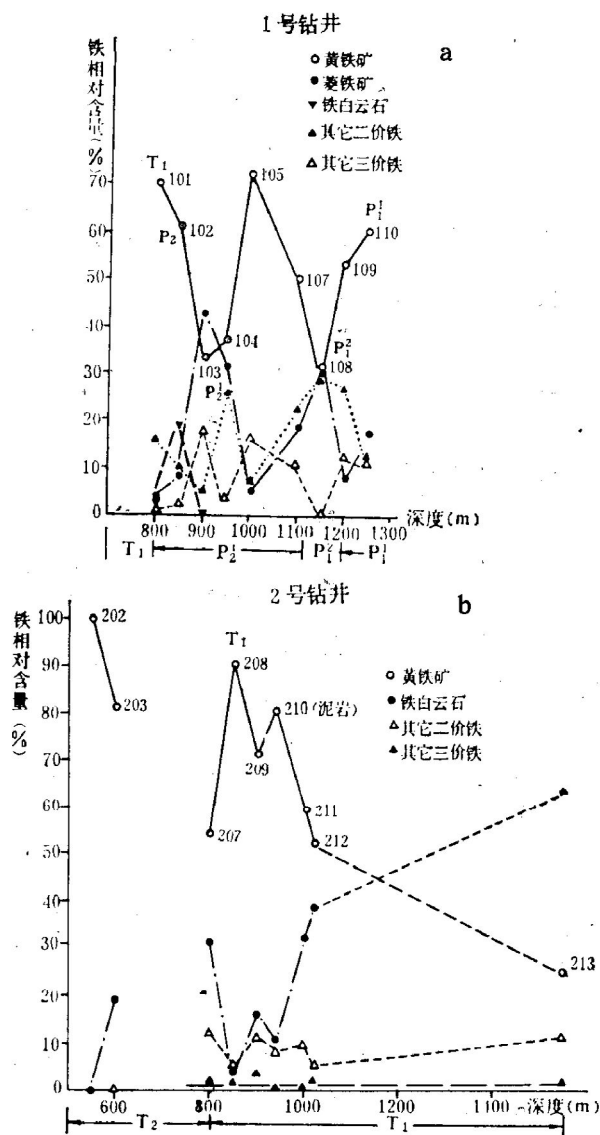


图3 铁相对含量与深度的关系

表2 各矿物相的穆斯堡尔数据

矿物相		同质异能移位 $\delta\alpha\text{-Fe}$	四极分裂 ΔE_Q
黄铁矿		0.30—0.32	0.59—0.62
菱铁矿		1.23	1.80
铁白云石		1.23—1.27	1.40—1.55
其他	粘土 Fe^{2+}	1.12—1.15	2.60—2.80
		1.12—1.18	2.15—2.25
	粘土 Fe^{3+}	0.35—0.45	1.00—1.25
	Fe^{2+}	1.0—1.2	2.1—2.9
	Fe^{3+}	0.3—0.4	1.0—1.3

要研究对象,故统归为“其它 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ”,实际上这一栏中 90% 以上属于粘土矿物。穆斯堡尔数据的分类结果与 X- 光谱结果一致。

四、结果与讨论

从表 1 可见,我们所研究的地层除上二叠统龙潭组和 P_1^2 为海陆交互相外,其他都属于海相。3 口钻井都处于同一构造上,所采岩样可按地质年代衔接成一个完整的剖面。根据最高热解峰温和镜质体反射率,推测 T_2 以上层位可能为不成熟—低成熟的生油层, T_1 已成熟。 P_2 和 P_1 最高热解峰温尚未指示过熟,但烃含量低,其中 P_2^1 属煤系地层。 S_1 有机质处于高成熟阶段。所研究地区的生油层主要为灰岩和泥质岩。

2 号钻井所有样品的三价铁含量平均仅为 2%,说明 T_1 和 T_2 为强还原地层,属生油环境。粘土铁占总铁量的 12%,说明有一定数量的粘土存在,可能有助于有机物向油气转化。

T_2 样品中能够测到穆斯堡尔谱的是 202、203 和 207 3 个样品。其中 202 号没有铁白云石, 203 号的铁白云石也相当少(虽然其铁白云石的铁占总铁量的 18%,但总铁量比 T_2 其他样品低得多), 207 号样品则有相当数量的铁白云石。2 号钻井 T_1 的有机质是成熟的;随着埋深的增加,成熟度升高,铁白云石的铁与总铁量之比也逐渐增加(见图 3a)。这与 Mørup 的研究结果^[7]一致。所测得的铁白云石含量远大于穆斯堡尔效应检测极限,所以是可靠的。

另一个有趣的现象是,在 208—213 号样品铁白云石的铁与总铁量之比随深度而递增的背景上,210 号样品却突然降低。这是因为其他样品为灰岩,210 号为泥岩。泥岩的总铁量大约为灰岩的 4—40 倍。按每克样品中铁白云石含量计,210 号可能是最高的;同时有机碳含量也是最高的,这可能反映二者有一定关系。这从 301a 和 301b 两个样品的穆斯堡尔分析结果可看得更明显(表 3),它们几乎处于同一深度,只是岩性不同。粗略估计 301b(灰岩)的铁白云石含量仅是 301a(泥岩)的 1/8—1/16,而有机碳含量前者为后者的 1/16,所以二者之间的关系值得深入研究。在评价铁白云石与成熟度之间的关系时,不仅要考虑铁白云石相的铁与总铁量之比,而且要考虑铁白云石含量的差别,即岩性的差别。

表 3 部分样品的分析结果

样品号	每一矿物相的铁/总铁(%)					301a,b 铁白云石 301a 铁白云石	有机碳 (%)	显微镜岩矿鉴定
	黄铁矿	菱铁矿	铁白云石	其他 Fe^{2+}	其他 Fe^{3+}			
301a	69.5	—	18.4	10.0	3.0	1.00	1.58	25% 铁白云石
301b	43.0	4.1	47.2	3.7	2.0	0.13—0.06	0.1	仅见白云石, 未见铁白云石
230	—	—	—	88.7	11.3	—	—	—

230 号样采自高成熟的 S_1 泥岩,它既无铁白云石,又无黄铁矿和菱铁矿。

1 号钻井样品所处的地质层位低于 2 号钻井样品,仅 101 和 102 号样品有铁白云石。101 号属于 T_1 , 102 号属 P_2^1 顶部,所以也有铁白云石出现。从 103 到 110 号都没有铁白云石,但都有黄铁矿和菱铁矿,同时出现两个菱铁矿极大值,相应的岩性为黑色炭质泥岩

和黑色泥岩。样品的平均 Fe^{3+} 含量约 15%，说明地层的还原性弱得多。

对煤的穆斯堡尔研究^[8]表明，绝大部分煤含有相当量的菱铁矿（10—85%），没有铁白云石，与 103—107 号样品的特点一致。我们的 103—107 号样品也是采自下二叠统龙潭煤系。

根据以上所述，可以得出如下结论：

1. T_1 和 T_2 含 Fe^{3+} 很少，是强还原性地层，是生油的良好环境。

2. 当生油岩的成熟度达到成油阶段时，会出现铁白云石。在海相沉积中，方解石类是早期成岩产物，以后才发生白云化，铁白云石则属于后期成岩产物。在煤系地层中，没有这种铁白云石化现象。此外，铁白云石的量可能与母岩中有机碳含量有某种关系。

3. 若地层中 Fe^{3+} 含量较高，菱铁矿含量很高，则此地层可能与煤有关。

本文所用样品由江苏油田地质研究所提供，特表示感谢！

参 考 文 献

- [1] U. 贡泽尔编，穆斯堡尔谱学。徐英庭等译，1977，科学出版社。
- [2] 应育浦、李哲，1977，穆斯堡尔效应在矿物学中的应用。地质出版社。
- [3] Gütlich, P. et al., 1978, Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. Springer, Berlin.
- [4] Gruverman, I. J., Mössbauer effect methodolog, Vol. 1—10. Plenum, New York.
- [5] Зиновьев, А.И., 1958, Геохимический сборник, No.5, 214.
- [6] Славин, П.С., 1962, Советская геология, No.11, 88.
- [7] Мфгуп, S. and Lindgreen, H., 1981, International conference on the applications of the Mössbauer effect, JAIPUR (INDIA), P.29.
- [8] Huffman, G.P. and Huggins, F.E., 1978, FUEL, Vol.57, No.10, P.592.

APPLICATION OF MÖSSBAUER EFFECT IN THE STUDY OF THE MATURITY OF SOURCE ROCKS

Shao Hanru Wu Weifang

(Research Institute of High-Energy Physics, Academia Sinica)

Shang Huiyun

(Scientific Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing)

Abstract

Relative contents of ferrodolomite in source rocks identified by Mössbauer effect can be used to deduce the maturity of source rocks. 22 samples collected from 3 drill holes in Jurong County, Jiangsu Province, the Middle-Lower Triassic, Permian and Lower Silurian in age, are studied with this technique. The results suggest that Middle Triassic sediments are immatured or low-matured source rocks, the ferrodolomite of them could hardly be found or found in the bottom, whereas Lower Triassic sediments are matured, the ratio of the iron contents of ferrodolomite to total iron increases with the increases of burial depth of the formation, and the ratio of mudstone samples is lower than that of limestone samples. As for the Lower Silurian, Lower Permian and the coal-series of the lower part of Upper Permian, the dolomite contents are naught possibly in relation to that they are supermatured.