

# 附件：石油勘查中鉴定生油母岩的方法

## 1. 摘要

发展了一种快速的鉴定生油母岩的方法及仪器，根据少量岩样的热解分析的结果，可以确定：

- 母岩的各种类型
- 它们的演化程度（未熟、油带、气带）
- 它们的生油潜量

本法可用岩心或岩屑，在实验室内进行或在井台上进行（特别是在海上钻探船上），此时可用以侦察油显示。

本法通常用粉碎了的岩样，但也可以直接用小的未经任何预加工的岩屑。

在格魯瑪挑战者号钻探船上（第48次及50次航程）本仪器用作快速发现油显示而不漏过的保证工具（Safetytool）

## 2. 引言

在石油勘查中最重要方面之一，是在地质层系中识别生油母岩的各种类型，这些母岩，在埋藏中在增温效应下生成石油类化合物。

实际上烃类的产量和性质除决定于后来的热演化——即温度及地质时间之外，还决定于母岩中原来沉积有机质的性质。近年来，对各类沉积盆地干酪根（不溶有机物）的研究，指出，通过对这些干酪根的物理化学分析，可对有机质的类型进行分类，确定其演化程度并同时估算其生油潜量。

但这些方法是需时冗长、费用较大，不能满足石油勘查的需要，因为石油勘查要求用简单、便宜和快速方法分析大量沉积岩样品。基于对各类干酪根的研究中所取得的知识，发展了一种快速方法，直接用于沉积岩，以鉴定其有机质的各种性质，并估计其生油潜量及演化程度。

此法是基于选择检测在统一条件下热解沉积有机质时所生成的烃类化合物及作为主要氧化物之一的 $\text{CO}_2$ 。这一热解技术已由许多作者用于研究沉积岩中有机质。

## 3. 干酪根各种类型的鉴定

干酪根的元素分析指出其原子成份主要是C、H及O。Van Krevelen在煤岩研究中建立的类型图中采用H/C原子比和O/C原子比来显示性质相同的沉积有机质样品都位于同一条所谓“演化线”（Evolution Path）的曲线上（如图3），

在此图中，I型干酪根（如藻质干酪根及绿河油页岩等）有高的H/C原子比及低的O/C原子比，在红外分析中，演化程度较浅的样品（图26中A<sub>0</sub>样），其CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>等脂链结构的频带与羰基或羧基的C=O吸收相比，是很大的；在热重分析中，则在600℃时失重的比例很高（达95%）；在质谱分析中，程序升温热解产物指出在400℃下有中等量的CO<sub>2</sub>及水生成，然后在400—500℃，有高的烃产率，这些干酪根，属于一种在深成阶段能够大量生成油气的那一类干酪根。

另一方面，III型干酪根（喀麦隆杜阿拉盆地上白垩统，加拿大阿尔伯他省下白垩统下Manville页岩）有低的H/C原子比及高的O/C原子比。在这些地层中成熟程度较低的样品（图26中C<sub>0</sub>样）的红外光谱分析结果指出CH<sub>2</sub>及CH<sub>3</sub>脂链结构比羰基及羧基的C=O，以及芳香结构的C=C低，在热重分析中，总的失重仅30%。色谱质谱分析指出400℃下热解产出的H<sub>2</sub>O及CO<sub>2</sub>量高而烃类化合物则低。这些干酪根的物源主要是植物碎屑及腐植类陆源物质。

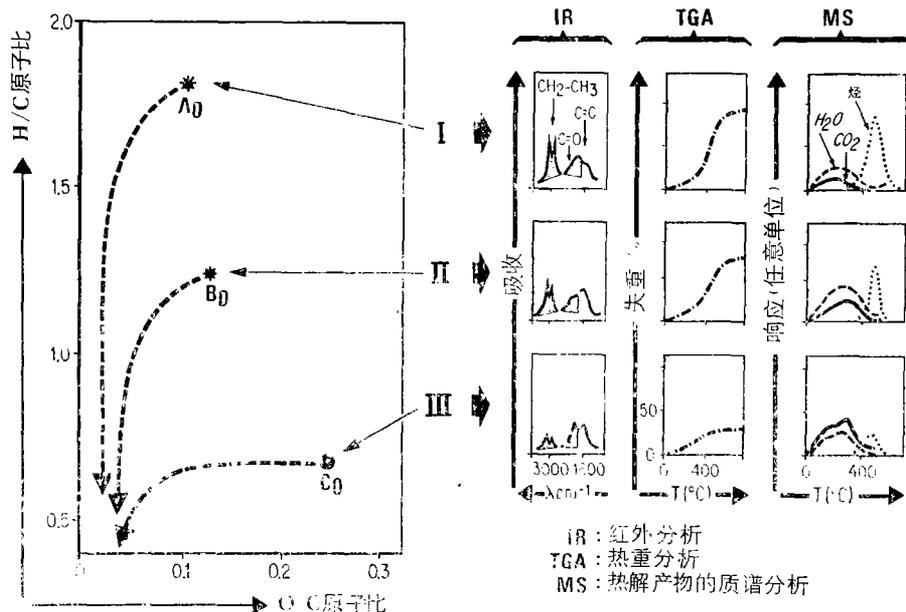


图26 红外、热重及质谱分析比较在演化初期的三种类型干酪根

II类干酪根（巴黎盆地下托尔辛页岩，撒哈拉志留系）在中间位置，这些是好的生油岩。

干酪根样品在其各自的演化线上的位置决定于其成熟程度，在开始，氧含量降低，这是生成CO<sub>2</sub>和水最多的未熟阶段，然后氢含量降低，这相应于主要的生油阶段，然后进入裂解生气阶段。

#### 4. 鉴定岩石中有机质的快速方法

基于上述知识，我们发展了直接分析岩石中有机质的快速方法及仪器。

##### (1) 原理

本法包括选择、检测和定量分析在惰性气体中程序升温热解沉积岩（样）时产生的含氧

化合物及烃类化合物。

## (2) 方法的发展

当用由矿物基质中分离出来的干酪根热解时，生成的氧化物完全是由有机质分解而成，当有机质处在矿物基质之中时，情况就不是这样了，因为矿物热分解时也生成水（由粘土矿物，氢氧化合物等释出）。

因此研究了沉积岩内主要矿物的热分解以便划定热解温度范围的界线，使在此区间仅由有机质分解释出含氧化合物。

研究发现：在研究岩石中有机质时，仅在 400℃ 以下范围内（在此区间内碳酸盐矿物不产生干扰）改虑 CO<sub>2</sub> 的分析才是合理的。

（译者补充：根据碳酸盐脱二氧化碳的试验，菱铁矿在 400℃ 已开始分解，幸而有机质热解生成的 CO<sub>2</sub>，大部份在 400℃ 以前已经释出，400℃ 以后，有机质仍在继续不断地释出 CO<sub>2</sub>，但由于碳酸盐矿物的干扰而只能不予改虑，因此收集并测出 400℃ 以前的 CO<sub>2</sub> 与有机碳的比值称为氧指数，有机质热解中生成的水则只能“放弃”检测，因为许多无机矿物在所规定的热解温度范围内，都有些水在释出。）

## (3) 仪器说明 (图27)

仪器包括一个微热解炉 (1)，由程序升温控制器控制温度，样品 (2) 在惰性气体(He)下加热到 550℃（在程序升温之前，用 He 驱出空气约 3 分钟。译者）。

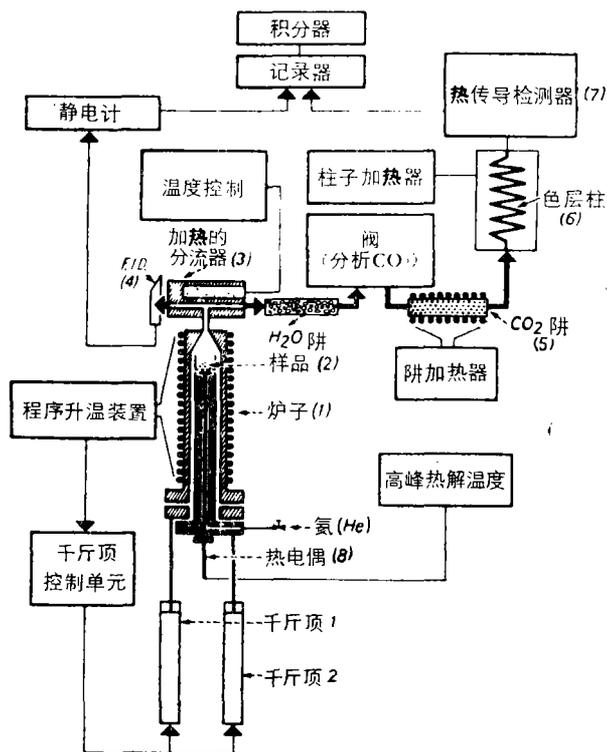


图27 仪器分析流程图

在炉顶有一个加热的分流器(3)，温度控制在550℃，分流器将热解生成的气态流体产物大致分成两等分。

——气流1，进入FID（火焰离子化鉴定器）(4)，检测（岩石中游离的和干酪根热解生的）烃类。

——气流2，在操作人员规定的温度范围内程序加热时，导入一个CO<sub>2</sub>捕集器(装有5Å分子筛) (5)。在程序升温结束时，将此CO<sub>2</sub>捕集器重新加热（到150℃）脱附CO<sub>2</sub>，然后引入Poropak柱子(6)，用热导检测器(7)检测。

伸入炉内与样品高度相平的一个热电偶(8)是用以了解干酪根热解时烃类生成最多时的温度T。

#### (4) 操作步骤

将预先粉碎过的少量样品（50~100毫克）放入样品舟（碗状），其底及盖由烧结钢（多孔）制成。

样品舟放入活塞顶部，操作者然后启动自动分析周期。

各分析阶段完全自动化，它们都是按照程序升温控制器在预先规定的时间发出的脉冲信号执行的。

分析时间共15分钟，加上5分钟的冷却，整个周期是20分钟。

#### (5) 仪器能提供的参数

岩样分析

图28所示的谱图代表岩样分析的结果。

①峰P<sub>1</sub>，相应于在300℃下蒸发的岩样中的游离烃（大约包括<C<sub>15</sub>烃的全部，及C<sub>15</sub>~C<sub>25</sub>的大部分，随碳数升高而回收率逐渐降低），其峰面积S<sub>1</sub>为岩石中的游离烃（油+气）含量，以kg/T(岩石)或(mg烃/g岩石)表示（蒸发烃含量与常规方法取得烃含量结果成正比）。

②峰P<sub>2</sub>，相应于干酪根热解（直到550°）生成的烃类物质，其峰面积S<sub>2</sub>为岩石中剩余生油潜量，以烃/岩石(kg/T)或(mg/g)表示。S<sub>2</sub>与岩石中总有机碳的比值，烃/有机碳(mg/g)，称“氢指数”。

③峰P<sub>3</sub>，相应于岩石中热解生成的CO<sub>2</sub>，其峰面积S<sub>3</sub>反映CO<sub>2</sub>产量，以CO<sub>2</sub>/

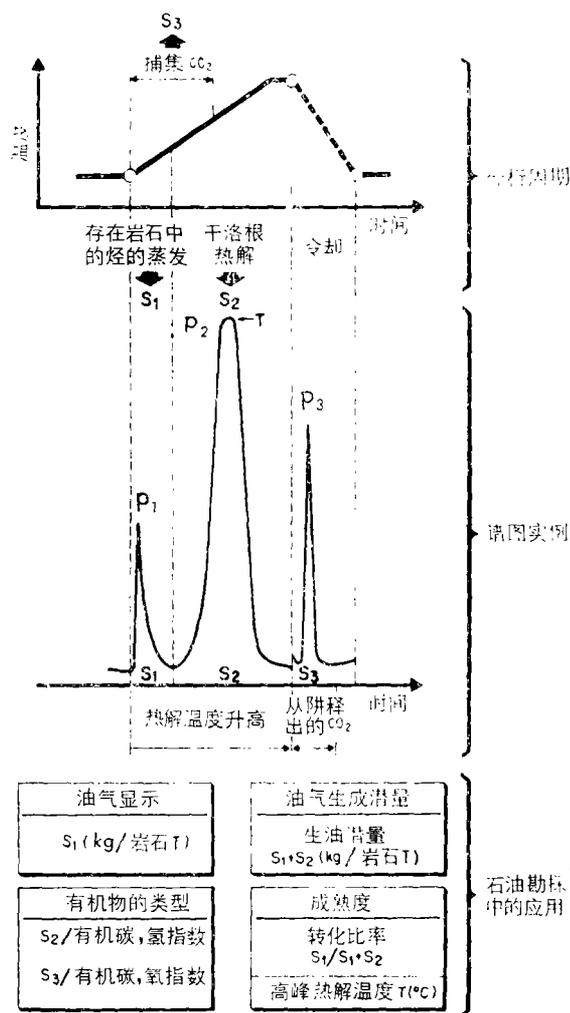


图28 Espitalie等(1977)热解法分析周期及取得谱图实例，用于石油勘探

岩石(kg/T)或(mg/g)表示。 $S_3$ 与有机碳比值 $CO_2$ /有机碳(mg/g), 称谓“氧指数”。

④温度T为干酪根热解时产生烃高峰的温度, 此温度的高低是有机质演化程度的表征。

⑤ $S_1/S_1 + S_2$ , 即“产率指数”(Production Index)(在有的资料中称“转化比率”Transformation ratio), 它表征有机质演化程度, 并使有可能检测油显示。

## 5. 应用、生油母岩的鉴定

### (1) 有机质类型

已经发现用“氢指数”及“氧指数”与用从岩石中分离出来的干酪根元素分析取得的H/C原子比及O/C原子比的结果有良好的相关关系。

这两个指数使我们有可能绘制出与用H/C原子比及O/C原子比制作的干酪根类型图(图3)相似的图(图29)。

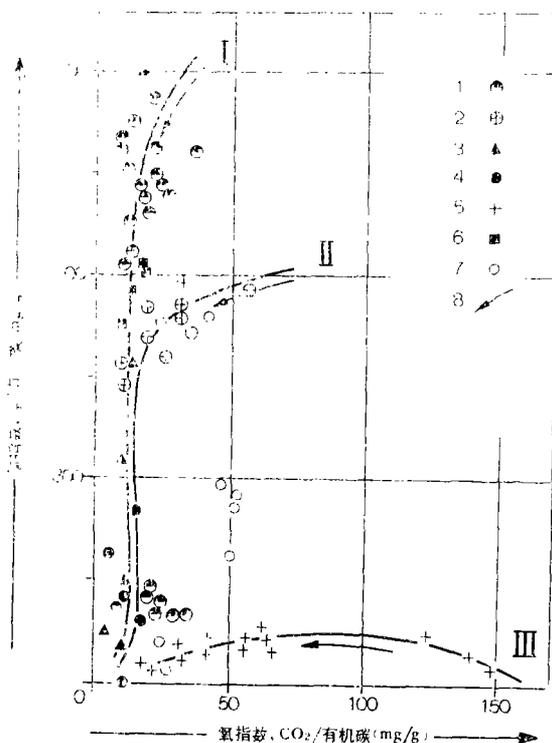


图29 氢指数和氧指数对母岩类型的分类, 此图可与用干酪根元素组成绘制的VanKrevelen图相比拟(根据Espitalie等, 1977)

的生油潜量来加以概括, 此生油潜量代表(当埋藏足够深, 时间足够长时)岩石在自然条件下烃类化合物(油+气)的最大产量, 它相当于 $S_1 + S_2$ 。(蒂索所谓的油, 是指烃+ONS化合物。译者)

1. 绿河油页岩
2. 巴黎盆地下托尔幸页岩
3. 阿尔及利亚、利比亚, 志留、泥盆系
4. 斯必茨堡根 (Spitsberooan) 上古生界
5. 喀麦隆杜阿拉盆地上白垩统
6. 波斯湾 (Oligostegines 灰岩)
7. 北阿基坦上侏罗统
8. 成熟度升高

可以直接从岩样定出有机质的3种类型。演化线I的样品有高的“氢指数”和低的“氧指数”, 它们表征含藻质有机质的最好的生油母岩(I型干酪根)。另一方面, 对在演化线III中的有机质, 指数值正好相反(即“氢指数”低而“氧指数”高), 它们有相对较低的生油潜量, 有机质是陆源的, 通常更有利于生气。在此两种极端的类型之间的第二条演化线, 表征一种好的生油母岩, 其有机质来自海相沉积(II型干酪根)。

### (2) 生油潜量

关于有机质的质量概念, 应该用岩石的生油潜量来加以概括, 此生油潜量代表(当埋藏足够深, 时间足够长时)岩石在自然条件下烃类化合物(油+气)的最大产量, 它相当于 $S_1 + S_2$ 。(蒂索所谓的油, 是指烃+ONS化合物。译者)

$S_1$ 是岩石中广泛产生烃类(油+气)的量。

$S_2$ 是如果岩石继续埋藏和成熟转化时能够继续产生烃类(油+气)的量。

岩石生油潜量的定量表示方法为烃/岩石(Kg/T)

(图30是用生烃潜量评价生油岩的实例,图中的A、C及E单元生油潜量<2000ppm,没有生油能力,不是生油岩。F中有一些层段在2000~6000ppm之间,是中等生油岩。而大于6000ppm的,是好的生油岩。还有高达100,000~200,000ppm的,是富集有I或II型有机质的生油岩样,当埋藏足够深时,则为良好的生油岩,如埋藏较浅,则为油页岩。——译者补充)

### (3) 母岩的成熟阶段,可以用不同方法来确定:

①凭籍样品在“氢指数”——“氧指数”(图29)演化线上的位置。

从未成熟有机质开始,到开始成熟这一段,将出现“氧指数”的迅速降低,此时“氢指数”几乎保持不变。到成熟主带(油带)时,则仅“氢指数”降低。

②凭籍 $P_2$ 峰到峰尖时的热解温度。此温度随演化程度的升高而升高(此现象早已被煤化学家所发现)。一般是此温度在400—435℃之间时,相应于未熟带。油带或成熟带相应于约435—460℃。到460℃以上时,为气带或变质带(图31)

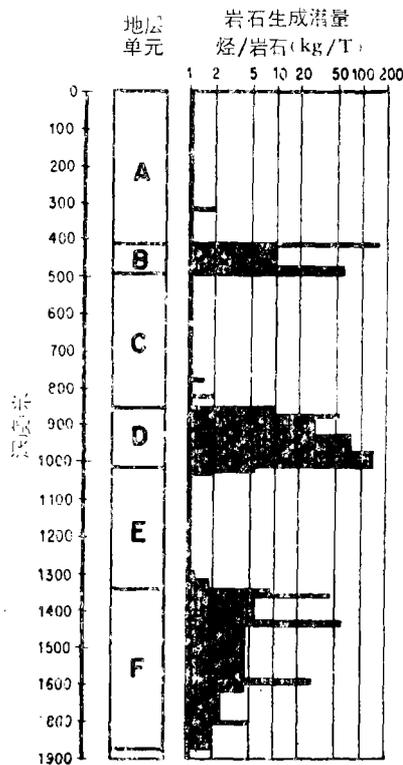


图30 生成潜量测井剖面示例,生成潜量是作为深度函数作图的,可以定量评价生油母岩,A、C及E单元没有生烃潜力,B及D单元是好到较好的母岩,F单元有相当高的生油潜量,但到底部时降低,个别层有更高的生油潜力

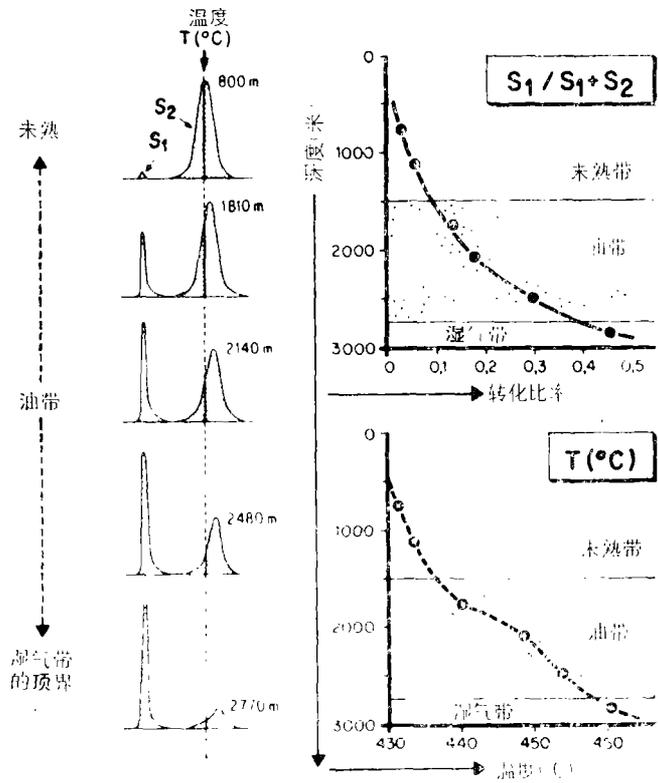


图31 热解法表征的母岩成熟度转化比例(产率指数),和/或高峰热解温度,可用以指示热演化程度(根据Espitalie修正图,1977)

③凭籍产率指数（转化比率），即  $S_1/S_1 + S_2$ 。此值随深度之增长而增长（图31）。在沉积岩深埋演化中，出现  $P_1$  峰升高（岩石中游离烃）而相应的  $P_2$  峰（干酪根热解烃）降低。图31中的例子详细地将这些观察到的现象反映了出来。图中是西非第三系从800米~2770米的样品用本法取得的热解谱图。

#### (4) 油显示 (Oil Shows)

油显示是藉估算岩石中与产率指数有关的烃含量 ( $S_1$ ) 而检测出来。

在地层层系中当没有烃类富集时，“生成指数”——深度曲线将如图32所示形状，即“产率指数”随深度而有规律地增长。反之，如果在地层中有富集带，则在此带A中“产率指数”迅速增长（图33），然后降低直回到基线。

同样的，如果排出带，则“产率指数”在此带B处，将突然降低（图33）然后升高，直到基线。

#### (5) 结果的表示,地球化学测井

本仪器所提供的参数，可以绘制地球化学测井曲线。样品的分析可在取得岩屑后立即在测井单位所在井场分析、测井曲线绘制方法非常简单，并可以对钻井中遇到的各种地质层段给予一个快速的写照。

图34是一口探井从1100米~3300米的地化测井实例。此测井曲线展示有三个主要的带，第一带到2100米，相应于未熟带，它是以①  $T < 435^\circ\text{C}$ 、②“氧指数”高。特别是上面一段，以及③油气含量和“产率指数”低，而后者随深度的增加而逐渐升高。“氢指数”指示在1950—2100米是好

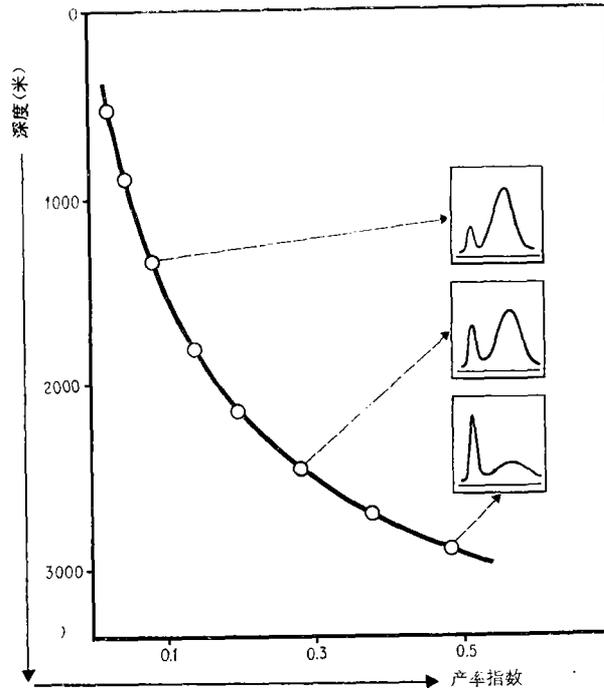


图32 在没有烃的流动或运移时，产率指数 ( $S_1/S_1 + S_2$ ) 随深度的变化

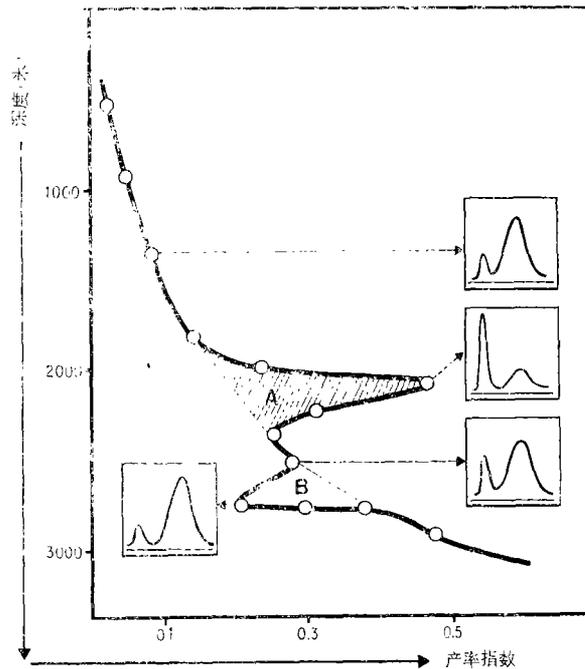


图33 在有烃的流动或运移时产率指数 ( $S_1/S_1 + S_2$ ) 随深度的变化

的生油母岩，但含有未成熟有机质，石油尚未生成。

2100~3250米之间为油带。在此带之上部，温度T达到435℃，而在此带的底部，达460℃“氧指数”保持在低值。“氢指数”在2300~2350米之间达到良好的生油岩标准，并已生成石油。油气含量剖面（柱子）指出有三处油显示，第一和第二个相应于一段好的生油岩的深度，另一个稍深。而“产率指数”指出在2550—2650米之间的第二个油显示可能是上部母岩的油的富集（储集岩）。

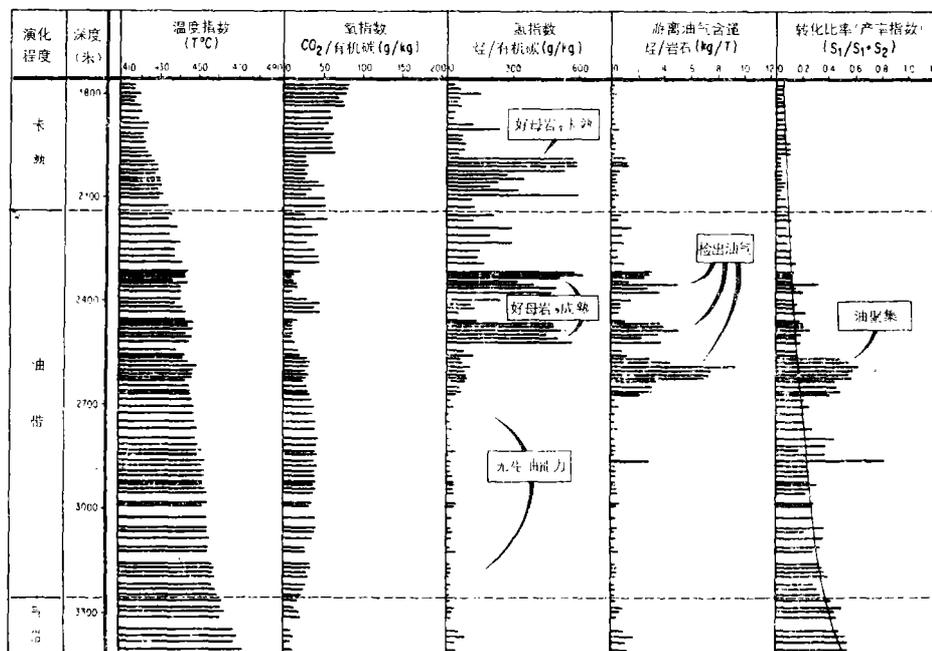


图34 井场上进行热解分析制作的地球化学测井剖面示例

3250米以下进入气带，以高的T (>460℃) 作为标志，“氢指教”是低的。气含量及“产率指教”迅速增长（因选用另一示例图，因此深度有所更改，译者注）。

### (6) 作为安全工具 (IPOD程序)

本仪器在格鲁玛挑战者号第48次及50次航程上已经用上，在船上应用它的一个重要方面是作为保证安全的工具（可能指保证不漏过油层，译者），因为本法可以在钻井过程中快速揭示油显示的存在，此外，它提供钻井中遇到的有机质的各种类型及演化程度的情报。

### (7) 用于测定油页岩含油率

在勘探法国西南部油页岩时，用本法分析了3500个样，与经典的费歇尔方法对比得很好。当然不同种类的油页岩的点子，有点分散。但同是侏罗系的样品，则吻合得好很。（译者补充）

## 6. 结 论

本文中所描述的方法是直接用于未经处理的岩石（岩心、岩屑等），分析只需少量样品

(20~100毫克)，简单，快速（20分钟/周期），便宜。

本法可以取得以下资料：

——认识母岩类型和估计其生油潜力。

——确定其演化程度。

——选择沉积岩样进行详细的，全面的地化分析，例如溶解烃含量（抽提）或分离干酪根等。

本法可在一个测井队的井场分析，此时，除下述资料外，还可以提供关于油气显示及聚集的情报。

全文由陈丕济同志整理

## 译者补记：关于热解参数的标定

热解分析部件可以与气相色谱仪的部件并接使用，或再自制一个热解炉，如不用1mv的记录仪，则可增加用样量。但仪器和分析条件改变时，前述的一些参数或指标等也要重新校正， $S_1$ 和 $S_2$ 单位峰面积相当于烃的量也要标定后才能（相对）定量。

### 1. $S_1$ 和 $S_2$ 峰的标定

根据生油岩分析器(ROCK-EVAL)研究者提供的资料(注)，热解油页岩所得的峰面积与费歇尔标准实验(Standard Fischer Test)的结果成线性关系(图35)。因此将油页岩(最好用本地区生油岩大样)预先用费歇尔法(大约是500~550℃干馏)作热解试验，重量法求油(或烃)的产率，再将此样在生油岩分析器(或自制的类似仪器上热解，就可以取得 $S_2$ 的单位峰面积相当于多少烃(mg)的标准应答值。 $S_1$ 则根据常规方法取得烃含量标定，当然这样标定只相当于约280℃以上馏份烃含量，这些标定步骤用任何仪器都是必要的，否则只能相对比较。

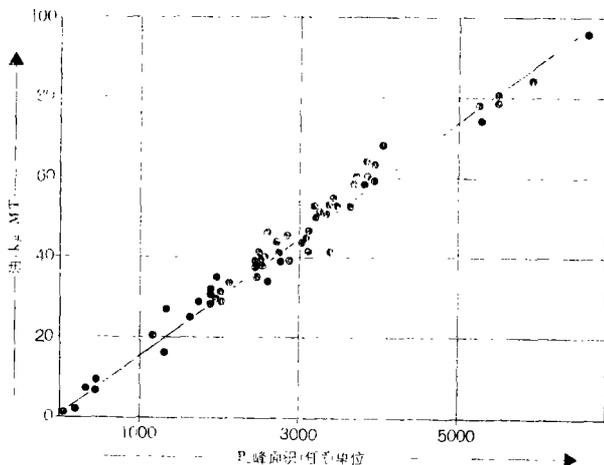


图35 费歇尔法测得油页岩含油率与热解峰 $P_2$ 面积的关系

## 2. 高峰热解温度 (T)

$P_2$ 的峰温是演化程度的参数, 这个参数显然与热解炉的结构和操作条件有密切关系, 尤其与热电偶的测量端能否很好地反映样品热解温度有关。不同仪器(指自制)响应的时间常数也不同。这里建议用已知有固定的分解温度(300~500℃之间)的纯有机试剂在仪器上热解, 取得仪器对温度响应的时间常数, 以校正读出峰温, 使不同仪器取得的峰温有可比性。

以上讨论的是仪器的影响因素。现在要讨论的问题是升温速度对热解峰( $S_2$ )峰温的影响。根据一级反应化学动力学原理, 热解时达到一定演化程度所需要的时间和温度是可以相互补偿的, 即热解周期越短, 需要的温度越高, 就要求有较大的升温速度。同样道理, 如果升温速度很快, 则热解峰温T就以较大读数出现。

根据蒂索对Rock—Eval仪器的介绍, 他们以25℃/分升温速度, 从220—550℃升温约10分钟, 那么435℃(指峰温T)为未熟阶段进入生油阶段的标志; 460℃(峰温T)为生油阶段进入生气阶段的标志。

如果我们的升温程序不同, 我们就必须独自建立一套峰温T演化参数界限。这就必须以一定数量的系统样品, 先用其他可靠的方法分析鉴定后确立其演化阶段, 再用来作热解, 以相应的峰温来划分界线。

当然从理论上说, 升温速度和演化阶段的标志峰温T之间存在一定的关系, 通过实验, 可能求出某种关系式, 但其他条件也有影响, 例如样品用量, 装样方法等, 似乎与在有机差热中遇到的问题一样。

注: 指的是法国石油研究所J.Espitalie等, (1977)

Rapid method for source rock characterization and for evaluating their petroleum potential and their degree of evolution 一文中IV, 3. “Oil yield of bituminous rocks” 一节的文字及附图。

---

### 更正:

本刊第一期: 第11页倒数第二行末一句“H/C原子比较大 于7.6%”应改为“H/C原子比都大于0.76”。

本刊第三期: 第15页第十二行末一句“判读地”应改为“判读地质”。第15页第十三行头一句“……地球物质理资料”应改为“……地球物理资料”。