

## 实验方法

# 煤岩学及其在石油地球化学研究中的作用

焦 守 谔

六十年代末期，西欧、北美、澳大利亚、日本等国家的石油地球化学工作者，相继开始用煤岩学和有机地球化学相结合的方法研究沉积物中分散有机物的成熟度以识别和划分干酪根类型以及煤化作用等，从而，对石油勘探进行综合评价，并在这方面取得了良好的成效。对此，我们在工作中也进行了这方面的探索。

## 一、沉积岩中干酪根有机显微组份的光学方法研究

应该承认，对沉积岩的干酪根提纯物进行有机显微组份及镜质体反射率的显微光学研究，比煤试样的研究难度要大得多。由于沉积岩中干酪根含量低，粒度细，干酪根的提纯难以达到要求，尤其是碳酸盐岩中存有球粒状黄铁矿的集合体。同时，试样加工、制片以及识别某些显微成份等还存在着一些问题。此外，显微光学方法的研究与化学方法不同，前者只能用于观察和描述沉积物中有机物的一部分，而且这一部分的有机物颗粒粒度又往往受到显微镜的分辨率的限制（一般可见大约1mm或更大一些）。然而，我们相信，随着科学的发展和技术水平的提高，通过精心的探索是可以逐步解决的。

对干酪根的研究，显微光学方法一般采用以下几种不同的光源来进行研究。

### 1. 反射光下对岩石光面的研究。

Ⅰ. 反射光下对干酪根提纯物光片的研究。

Ⅱ. 透射光下对干酪根提纯物的薄片研究。

Ⅲ. 荧光下对藻质体、非晶质胶泥有机物进行观察研究。

上述不同光源的技术方法，应采取相互补充观察（最好采取其中两种不同光源），以便提供识别有机显微组份的正确信息。

有机显微组份，按煤岩学划分及其在显微镜下的特征，描述于表1。

## 二、干酪根镜质体反射率测定参数

六十年代以来，镜煤反射率在石油地球化学领域中也逐步得到了重视和采纳。十余年来各国学者的实验证实，镜质体反射率参数对测油、气区远景以及古地理、古地温研究等方面，都取得了卓越的成效。

在样品选用上，对煤化度的研究一般采用同一构造单元范围内的煤系地层的煤层或炭质页岩最为理想（磨光面），实验证明利用沉积岩中分散有机物选作样品也是可以的。在镜质体反射率测定方法上，选择平均反射率或最大平均反射率参数以及反射率值小于0.5%的精度差等方面，都应予以充分注意。

我们知道，镜质体反射率和有机显微组份以及化学组份有着密切关系。在同一煤

表 1

有机显微组份成分的特征

| 显微组份 | 组内成份                         | 来源                                | 镜下特征  |
|------|------------------------------|-----------------------------------|---|
| 镜质体  | 有结构镜质体<br>无结构镜质体             | 主要来自植物的木质部分                       | 反射光下为灰白色(油浸)透射光下为黄褐~红褐色。分别有细胞组织或无细胞组织。  |
| 壳质体  | 胞质体<br>角质体<br><br>藻质体<br>树脂质 | 来于花粉、孢子、种子植物的叶枝的角皮<br>水藻类<br>树脂质  | 反射光下呈暗灰~暗黑色(油浸)透射光下淡黄色或暗红色。<br>花粉、孢子、种子的原形或变形稍偏平状,微粒角皮的原形或变形常常呈锯齿状,线状或带状。<br>水藻的原形或变形一般呈长圆状,有时具有结构镜质体细胞腔。                                   |
| 惰质体  | 微粒体<br><br>菌核<br>丝质体<br>半丝质体 | 来源物质不明,微细破坏的东西<br>来于菌类<br>来于植物木质部 | 反射光下呈灰色~白色(油浸)透射光下暗色不透明;与镜质体共存时反射率高于镜质体。<br>极其微细的微粒状或粗粒状。<br>一室~多室的菌核和菌系,长圆形~不规则状的网状体。木炭状的细胞组织和丝卷状的弧状构造。<br>镜质体与丝质体之间的产物,有细胞组织,呈脉状、透镜状或破片状。 |

化度中一般挥发份以壳质体为最高,从氢含量上能看到这样一系列倾向性顺序:壳质体>镜质体>惰质体。反射率和有机显微组份之间也是可以相互比较,一般惰质体反射率>镜质体>壳质体,同样也可以把这种顺序看作是碳含量和比重之间的关系。高煤化度,碳含量在91%左右时,壳质体就逐渐辨认不出来了,它们之间差别也不断消失,有人称这种变化为壳质体的镜质体化。从以上我们可清楚的看到显微有机组份和镜质体反射率之间的关系。化学组分主要指碳、氢、氧、氮、硫,其中突出的是碳百分含量,它随着煤化度的增高,碳含量也相应地增加,镜质体反射率也在增高,相互呈正相关关系。而碳元素百分含量的多少,决定于氧元素的存在状态,也就是说随着碳元素百分含量的增加,如COOH的氧、OCH<sub>3</sub>的氧、OH的氧、C=O的氧相应的都有所改

变。总之,随着煤化度的增高,镜质体反射率参数的增加,取决于碳含量百分比的增加。根据大量数据的综合分析,在碳含量增加到85%—87%时,镜质体平均反射率或最大平均反射率呈现转折点的信息。例如镜质体反射率在1.0%以下时,一般来讲碳含量(无灰基)小于87%,这时可选用平均反射率或者最大平均反射率参数;反射率大于1.0%或碳含量(无灰基)大于87%时,选用反射率参数时必须注意最大和最小反射率的差值因素。(如下图1所示)

$R_0$ 是以 $\eta = 1.515$ 折光率油作为发光体,在 $546\mu\text{m}$ 波长下的反射率 $R_0$ 。

图1可清晰的看到 $R_0\%$ 随着碳百分含量的增加而增高,即随着煤化度的进行而变大。这是由于碳的原子折射率比氢和氧原子折射率大,以及芳香度随着煤化度进行而变大的缘故。据此来理解测定镜质体反射率时,

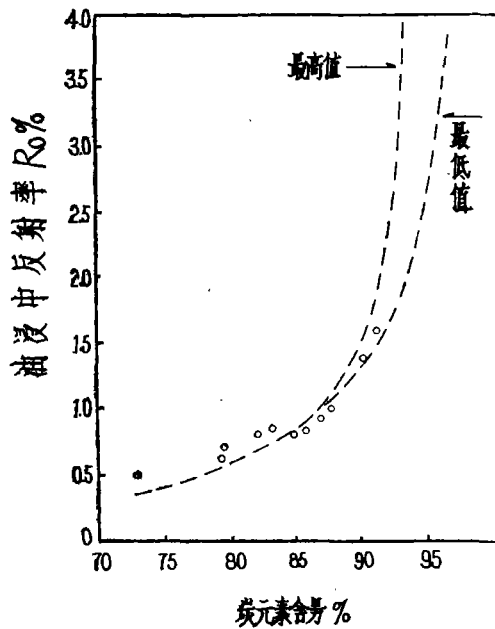


图 1 煤化度和油浸中反射率之间的关系图

绝不简单从事，因它的确具有某种物理学的意义，所以用 $R_0\%$ 作为煤化度的尺度，是有代表性。

众所周知，在同一煤化度中试样的镜质体反射率与有机显微组份的化学组成份、活化能以及结构构造变化之间，皆有着密切的关系。随着煤化度的进行，而使煤的芳香核四周所连接的脂肪族官能团不断脱落而引起基本结构单元体的增大。同时，使得分子定向排列逐渐变得更为明显。在光学性质上，则由均质逐渐向非均质各向异性发展。

在通过不同煤化度的煤样垂直层面切片上研究镜质体反射率测定，何培寿、董名山(1979)得到反射率参数分布轨迹的变化上有明显的规律性：褐煤为圆形，长焰煤为接近于圆的椭圆形。随着煤化度的增高，椭圆形轨迹愈来愈高，到无烟煤阶段成为卵形。依此，可以说明高煤化度的煤和低煤化度的煤其结构单元体大小和结构构造是有差异的。因此，在测定煤和沉积岩中干酪根镜质体反射率时，必须注意反射率的最大值和最小值

的变化。

综合已知资料表明，一般在生油有利带大致为褐煤——低级烟煤（亚沥青煤）见表 2。在这样煤阶范围内通过测定镜质体反射率来辨别生油带时，可以取其平均反射率值，作为该试样的代表值。当超出这个煤阶范围测定反射率值时，则应充分考虑到由于镜质体的光学性演变所产生的各向异性的增大而形成的镜煤反射率最大值与最小值之间的数值差，这时就应以最大值为该试样的代表值。因为最大反射率值是表示镜质体所受煤化作用程度影响极限的代表性标志。

表 2 成岩作用带的分类 柴周等1973

| 镜质体反射率 % | 碳含量 % | 分带       |
|----------|-------|----------|
| 0.5      | 76    | 早期       |
| 0.7      | 82    | 中期 生油    |
| 1.0      | 86    | 晚期 气、凝析油 |
| 1.3      | 89    |          |
| 2.0      | 91    | 干气       |

### 三、煤化作用

煤的沉积成因，很早就有人主张划分为原地沉积成因类型和异地沉积成因类型。虽在具体煤化作用过程的产物略有所异，但仍可划分两个不同性质的作用阶段，即生物化学作用阶段大于泥炭化作用，和地球物理、化学作用阶段。

生物化学作用阶段以喜氧细菌活动的氧化环境为主，木质素经氧化和水解进行了一系列的分解过程，残留下来的纤维素和肽，在这时就各自形成了氧化纤维素和氨基酸。继而构成了厌氧细菌活动的还原环境，在此过程中残存的木质素和氨基酸之间或者氧化纤维素和氨基酸之间引起反应，慢慢进行脱水聚合而构成腐殖酸。从而，结束了生物化学作用阶段。

地球物理、化学作用阶段。通过压密化分解、聚合、缩合富集了碳元素，进而以芳香化为主的进行反应。一般处于地下数百米深，当泥炭的地下温度在数十度时，就开始接受这种作用。但在这个阶段中，产生化学变化之前，就已经开始了脱水压密等物理变化，随着深度增加而温度升高时，则以化学变化为主。M·捷赫缪勒(1974)用荧光显微镜法观察了这个阶段的过程，除木质部分外，其他有机组份所引起的变质作用是有所差异的。如在煤中，构成石油的母质主要是含有大量的低等动、植物。在初期阶段，无残留形状的植物物质生成的腐殖质“溶化”在脂肪族四周组群中残存下来，后经分解，就产生似原油物质，有的也称为沥青组份，即沥青化。也就是把这个沥青化阶段称煤化作用的一个飞跃点(jump)。在这个飞跃点阶段中，由于从溶解的脂肪族组份和有机显微组份(煤素质)壳质组等生成各种沥青，所以把它称为沥青化阶段(Bituminierungsbereich)。从藻质体、角质体、树脂体生成新的组份Fluorint Bitumint Exsudatint或形成微粒体(micrint)。如E·斯塔赫指出：煤化作用中挥发份29%时，各显微组份的物理、化学性质都有所变化。例如在镜下可见到镜质体各向异性的转变界线，以及壳质组的急剧脱包而接近于镜质体的反射率。他把这个阶段称为第二个飞跃点。煤阶以前是以壳质组近于脱甲烷反应线和壳质组的镜质体化来表示。D·H威尔特提出，当含煤物质具有30%~40%的挥发性物质，镜煤反射率0.7~0.8%时，可称生成石油主要相带。煤化作用和油、气生成间存在着一个相互依存的关系，它可以提供石油形成的间接指标。看来上述所论述的观点是可以接受的。

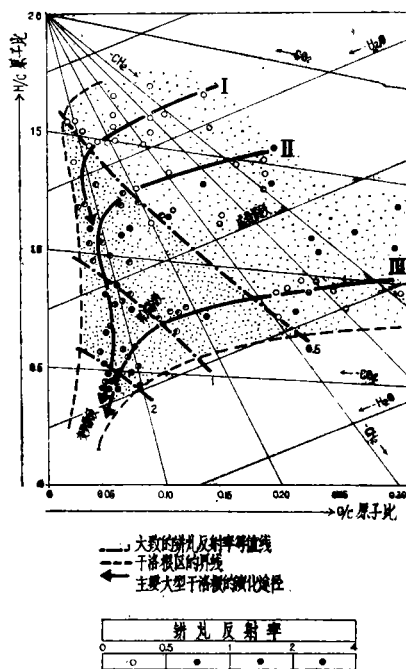
在认识上述煤化作用过程的基础上，对显微有机组份的原始植物物质，作一概括论

述是有必要的。原始植物物质抗腐烂分解的能力是有差别的，抗腐能力弱的部分如纤维素、木质素等，在它们分解之后以形成镜质体为主，而抗腐能力强的部分如角质、花粉、孢子以及树脂质等多以原形或变形而残存下来。其他如菌类和一些植物物质经过特殊的分解过程或者某些非生物性氧化等原因所形成的显微组份为惰性组。

#### 四、利用煤岩学研究干酪根有机显微组份

干酪根是沉积岩中有机物中的不可溶部分，它是由杂芳香键或脂肪链连接的稠环核构成的大分子。

利用光学折射和物理、化学测定分析方法可识别出不同类型的干酪根。现将干酪根划分为三种类型。参照范·克雷维伦H/C%图式可看到它们各自演化途径。(图2)



2 在Van Krevelen图中干酪根从成岩阶段到变质阶段演化的一般模式

干酪根类型 I：含有许多脂肪链和少数芳香核。H/C 比值高，生油势也高。组成成分主要来自藻、类脂体或者由微生物活动从类脂体中浓缩出来的有机物。从光学物理性质观察，由于氢元素含量高则显示出折射率低的特征。此类型一般由大量的腐泥质有机物和具有外形轮廓的非晶质而易于识别的有机碎屑组成。这些碎屑包括有藻或者残余的浮游生物遗骸及其他陆地的植物物质，如花粉，孢子。若以镜质体反射率作为主要手段来研究类型 I 的成熟度的判别，势必受到手段本身的限制而影响其精确性。

干酪根类型 II：含有较多的芳香族或环烷族。从 H/C 原子比值来看，其生油势比干酪根类型 I 要低。此类型一般与还原环境中沉积的海相有机物有关，并混杂有腐殖质物质，含中——高量的硫分。光学物理性质以稍高于干酪根类型 I 的折射率和反射率为其特征。（碳酸盐岩有机质类型主要应属于干酪根 II）。

干酪根类型 III：主要含稠聚芳香族和氧化官能团及较少的脂肪链。H/C 原子比值低，仅能具有中等生油势，但在较大深度处，它仍可生成丰富的气。其 O/C 原子比值比上述两个类型为高。有机物主要来自陆地高等植物，一般为腐殖质，不透明煤状物质组成（某些腐泥质也会在此类型中聚集）。光学物理性质以高折射率和高反射率为特征。（蒂索称碳酸盐岩有机质类型没有干酪根类型 III。日本海洋石油地质访华团浅川忠指出他不相信干酪根类型 III 不能生成石油。霍鸟德（1977）将宾夕法尼亚煤划分为干酪根类型 IV，主要生成干气。）

上述三种干酪根类型，若同处一个演化阶段时的镜质体反射率值大约出现这样顺序：干酪根类型 I < 干酪根类型 II < 干酪根类型 III。由于不同类型有机物质具有不同化学活泼性，这也就不能借助于某一类型的镜

质体反射率去评价不同类型干酪根的成熟度。

光学技术在研究不同类型有机物的热演化中可提供物理光学标志。其优点在于能鉴别和直观的判明有机质不同成因和测量它们各自的演化阶段。而单纯的化学技术方法是不能识别在沉积岩中再造干酪根的出现，同样，单纯的光学技术方法也不能提供有机质在热演化过程中的化学组成总体的反应变化。因此，煤岩学方法和有机地球化学方法在研究有机质类型、有机物成熟度方面，不应选择其一，而是两种方法必须成为相互弥补的统一研究方法。

## 五、研究实例讨论

我们把煤岩学方法和有机地球化学方法相结合，在石油地质实验中开始做了一些工作。现将研究成果实例予以讨论。

实例 1（川西北地区川 22 井 2360~2658 米）

1. 光学显微镜下利用反射光，研究干酪根显微有机组份并统计和划分其组份，测定镜质体反射率值。

干酪根有机显微组份含量：

|     |      |
|-----|------|
| 腐泥质 | 0.2% |
| 壳质体 | 2%   |
| 腐殖质 | 98%  |

镜质体反射率  $\bar{R}_o$  0.90%

平均反射率值  $\bar{R}_o$  采用频率分布选定中值，见图 3。

2. 差热、热重联合测定及有机地球化学指标。

|        |          |
|--------|----------|
| 有机炭含量  | 4000 PPM |
| 氯仿沥青 A | 2100 PPM |
| 沥青转化系数 | 0.05     |

差热热谱前峰温 320℃，宽阔的中峰温 450℃，微弱的后肩峰温 505℃。热解失重曲

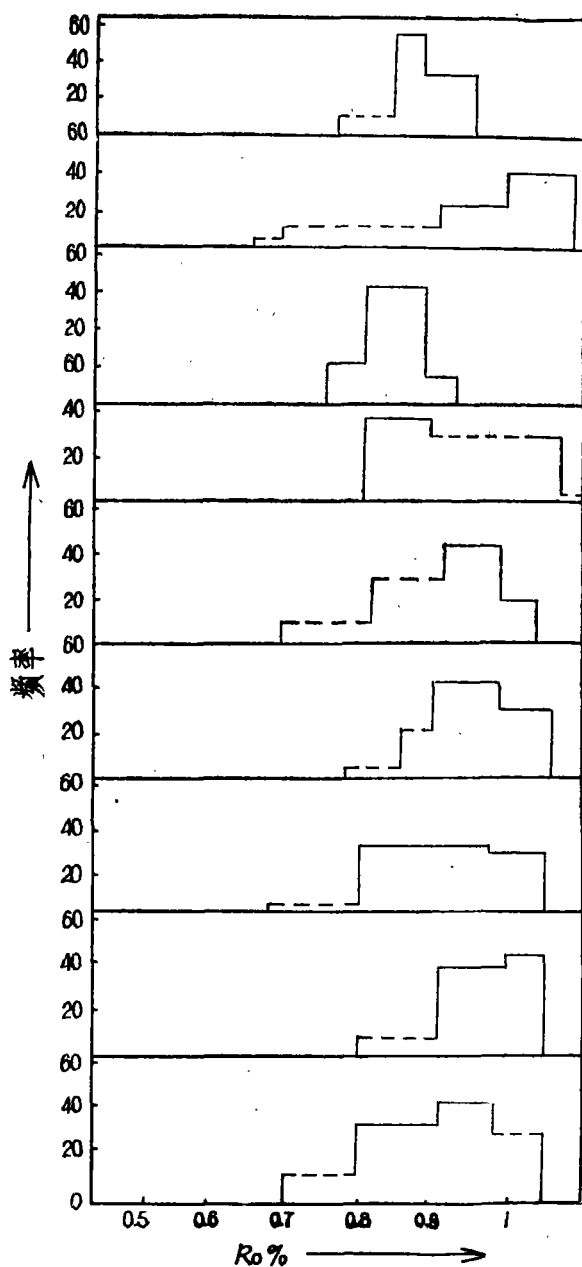


图3 川22井干酪根镜煤反射频率分布图

线在第一次热解温度  $T_{m1}$  300~320℃ 区间开始急剧失重；在 400℃ 时失重为 45%，至 450℃ 则出现第二次热解温度  $T_{m2}$ 。在 505℃ 之前蒸馏出  $\Delta W$  低分子产物，当热解达到 700℃ 时最终失重为 88.89%。从 400℃~700℃ 的升温区间失重量增加了一倍，见图

#### 4. (热分析仪日本理学桌上型)

图4 差热曲线形态，没有出现煤型热解曲线特征形态，虽放热反应占优势，但有明显的峰型，基本上可反映出在镜下观察的有机显微组份。各成份的统计百分率，也正说明由于各成分的热化学稳定性能的差别及其转化速率的差异，产生了十分明显峰型的连续反应，它较确切的反映了一条混合的非均一的有机质热解曲线。

320℃ 热解的失重量急剧在增加，这是由于含氧官能团分解所产生的急剧变化。我们把 400℃ 以前这个区间失重百分比值，当做有机显微组份中挥发份的含量，那么我们就有可能把它与煤化作用第一个飞跃点的挥发份相比较，而提供生油的主要相带依据。

我们也必须注意到，热重失量曲线在 700℃ 时的失量百分比增加幅度较大，也就可以认为在 700℃ 区间发生了显著的  $H_2$  和  $CO$  的逸散。这样在很大程度上促使剩余芳香族缩合环构造的发育和 C—C 架桥构造的产生，以此我们可作为探讨有机物成熟度的依据。

从光学研究角度来看，所观察的干酪根有机显微组份腐殖质占比例较大，非晶质有机质（胶泥）和壳质体所占比例很低。这些不同比率混合的有机显微组份，在热解开始时的温度都要随着它们各自分子结构紧密度的增加而增加。也就是说上述有机显微组份具有各自不同的比重，即非晶质有机质（胶泥）和壳质体比重大于腐殖质。范·克雷维伦(1954)也曾利用过真比重来反映物质化学结构特征之间的关系，以说明煤的化学结构。

最后，我们回头再来看看实测的热谱。300℃ 附近出现狭而尖锐的放热峰型，400℃ 以上出现稍宽而钝的放热峰型。它不仅反映了显微有机组份的量和热学性质，而且也暗

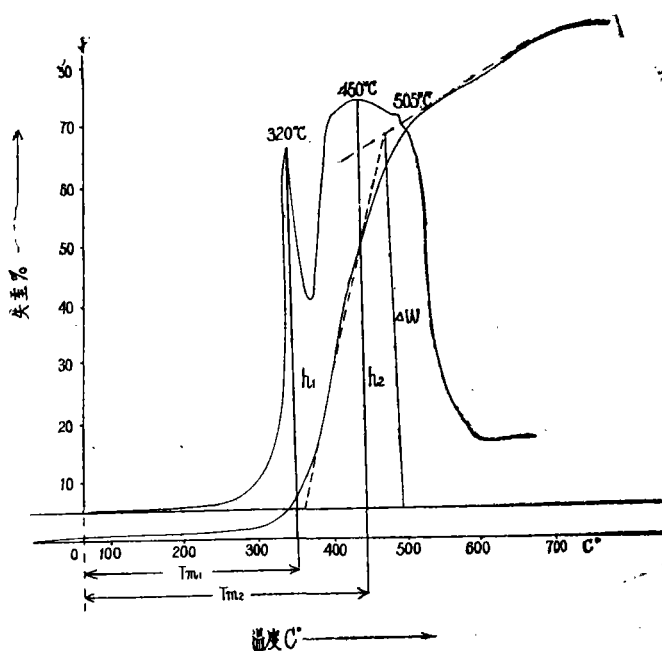


图4 川22—9 干酪根差热、热重联合测定曲线图

示显微有机组份在演化作用中的变化。因此，我们可以认为第一次分解温度 $T_{m1}$ 低， $h_1$ 高就说明有机质变质程度低。至于 $\Delta W$ 我们尚未仔细分析，目前暂认为 $\Delta W$ 分解速度快可以对照镜质体反射率 $R_0$ 值，作为评价生油主相带的依据。

光学研究观察干酪根有机显微组份，可以观察到我们试样中有机碎屑多呈分散状，相互吸附比较少，颜色一般呈棕红色—淡红色，偶见双组份再造有机碎屑，黄铁矿有时可发现呈球状微粒集合体。尽管壳质、腐泥质所占比例小，总的仍可认为有机质保存状态属于细分散碎屑状态为主，吸附次之。从保存状态看有机质丰度势必为好，而对相应有机质转化效率也有利于提高。

#### 实例2

如何利用镜质体反射率( $\bar{R}_0$ 或 $R_{m0}$ )值在识别评价有机物成熟度的同时换称出其相应的活化能。进而根据阿雷尼厄斯方程式，将干酪根热降解生成石油作为一次反应式来算出石油生成的成熟带或过成熟带。构成一

个完整 $t$ 和 $T$ 关系式。

$$\ln Co/C = K \cdot t \quad (1)$$

$$K = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

式中：

$Co$ 为原始浓度

$C$ 为 $t$ 时间内的浓度

$K$ 为反应速度常数

$t$ 为时间

$R$ 为气体常数

$T$ 为绝对温度

$E$ 为活化能

由(1)、(2)得

$$\ln Co/C = Ae^{-E/RT} \cdot t \quad (3)$$

将(3)取常用对数

$$\log \ln Co/C =$$

$$\log A - \frac{E}{RT} \log t + \log t \quad (4)$$

将(4)移项

$$\log t = \frac{E}{RT} \log t -$$

$$-(\log A - \log \ln Co/C) \quad (5)$$

将 $\log e = 0.434289$   $R = 0.001987$  千卡/克分子·度

$$\log A - \log \ln Co/C = B \quad \text{代入(5)式}$$

$$\log t = 218.5E/T - B \quad (6)$$

其次，利用乌德等(1975)编制的镜质体反射率和活化能的半对数座标图式所求得的直线关系，再计算出这个半对数直线的斜率和截矩(见下式)最后计算出该镜质体反射率相应的活化能。

$$E = 26.71 \log R_0 + 22.3 \quad (7)$$

有了活化能值和某时代的时间及温度参数，我们就可以将(6)式的 $B$ 求出( $B$ 即所谓频率因子)。

现仍以川西北地区为例：

$$t = 200 \text{ 百万年} \quad C^0 = 60^\circ, \quad R_0 = 0.65\%$$

(温度根据实测井温值，采用计算法求得古地温。 $R_0 0.65\%$  主要根据古地温值利

用鸟德 (1975) LOM图表换算得出。因在须家河地层中我们实测的 $R_o$ 值皆高 0.65% 也就是依此相当生油门限值的 $R_o$ 实际上测不到。)

现根据上述三个已知数。首先将活化能求出,即按照(7)式测得活化能 $E$ 为17.3千卡/克分子;然后将 $E$ 值、 $t$ 值、 $CO$ 值代入(6)式即得出川西北地区反应式中的频率因子 $B$ 。

$$\log t = 218.5E/T - B$$

$$\log 200 = 218.5 \times 17.3/60 + 273 - B$$

$$B = 9.05$$

即可完成本地区 $t$ 对 $T$ 的关系一个完整计算公式:

$$\log t = 3780/T - 9.05$$

在我们实际勘探区域内的同一构造单元范围,都应有一个本地区实际基础资料数据,求出代表本地区的 $t$ 对 $T$ 关系计算公式。通过下列各家提出的公式,求川西北地区古地温值之间的差别,我们就可注意到问题的实质。

普西 (1977)

$$\log t = 3933/T - 9.443$$

求得温度为 $61^\circ C$ 与川西北差 $1^\circ C$

浅川忠等 (1977)

$$\log t = 3125/T - 7.505$$

求得温度为 $46.7^\circ C$ 相差 $13.3^\circ C$

康南 (1974)

$$\log t = 3014/T - 6.498$$

求得温度为 $69.5^\circ C$ ,高出川西北地区 $9.5^\circ C$

下面再以松辽盆地\*为例:

下白垩系生油门限深度为1300米

相应地温为  $68^\circ C$

镜质体 $R_o$ 为 0.5%

时代  $t$ 为 136my (百万年)

根据上述(6)、(7)公式分别计算出活化能和频率因子,然后写出完整的松辽盆地 $t$ 和 $T$ 关系的计算公式:

$$E = 26.7 \log 0.5 + 22.3$$

$$= 14.26$$

$$\log t = 218.5 \times 14.26/T - B$$

将 $E = 14.26$ 和 $C^0 = 60^\circ$ ,  $t$  136代入

$$\log t = 218.5E/T - B \quad \text{求} B$$

$$\log t = 218.5 \times 14.26/333 - B$$

$$B = 7.222$$

最后完成式:

$$\log t = 3115/T - 7.222$$

这一部分工作目前尚未完全结束。我们将继续完成某一个地区根据 $t$ 和 $T$ 的关系,编制出一完整的诺谟图式nomograph。以便于从图中直接查出各时代和各时代的古地温及其最小埋藏深度。

限于知识水平,有不妥之处请批评指正。

### 参 考 文 献

- [1] 焦守途、张顺玲: 1977, 有机差热分析在有机地球化学中的应用和解释。《地球化学》1977. 1 期55~64页。
- [2] B.P Tissot. D.H.Welt, 1978; Petroleum Formation and Occurrence A New Approach to oil and Gas Exploration P430—453 1978 New York
- [3] J.D.Saxhy, 1978, Theorganic Geochemistry of oil and Gas Generation and its Applicationto Bass Sfrait and The Northwest Sherf; The APEA Journal Vol.18 Part1 1978 P137~142.

\* 生油门限温度镜质体 $R_o$ 数值参照张明辉等松辽盆地地下白垩纪中部含油组含油源的研究。