

# 热分析技术在石油地质中的应用

## ——划分未成熟干酪根类型和预测油气资源的DTG法

钱吉盛 陈一平

(中国科学院兰州地质研究所)

目前,对于干酪根结构的研究和类型的划分,方法较多,这些方法在不同程度上均取得了大量的基础资料,但就其研究效果和深入程度来说,则各不相同。本文主要在这些研究的基础上,以DTG曲线为依据,对于干酪根有机质热分解反应的全过程进行系统研究。

### 样品和仪器

1.样品:选用的干酪根(或褐煤)样品,有关单位都曾分析鉴定(表1)。

表 1 试验样品概况

样品编号	干酪根类型	R <sub>o</sub> %	样品来源	样品提供人
1	腐泥型(I)	0.40	松辽盆地长3井(下白垩统)	四川石油管理局地质勘探开发研究院 杨天宇
2	混合型(I)	0.40	冀中廊固凹陷安29井(沙三中段)	华北油田勘探开发研究院生油室 张振才
3	近腐泥的混合型(I)	0.34	冀中饶阳凹陷任8井(沙三段)	华北油田勘探开发研究院生油室 刘宝泉
4	近腐殖的混合型(I)	0.54	冀中坳陷保深2井(沙一上段)	”
5	褐煤	>0.35	舒兰煤矿	甘肃煤炭局中心试验室 岑松岭
6	褐煤	0.26	昆明柯渡第三系	同1
7	褐煤		四川盐源	同1

2.仪器:美国Du pont公司产951型热重分析仪(TGA)连接1090热分析系统;

3.实验条件:样品用量 $5 \pm 0.1$ 毫克,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ;氮气流速 $100$ 毫升/分。

### 实验结果

图1、2、3给出了这次实验的干酪根(或褐煤)样品的TGA和DTG温谱图。

1.图1是松辽盆地长3井下白垩统的干酪根,原定腐泥型。TGA曲线中共出现三个

明显的转化阶（在DTG曲线中看得更清楚）。在DTG曲线中，出现与TGA曲线三个转化阶相对应的三个锐峰（即转化阶，下同），始、终温度范围为224.5—284.7℃、284.7—498.6℃和498.6—544.9℃，最高峰温为260.0℃、443.6℃和529.6℃，它们在最高峰温点的瞬间转化速度分别为每分钟0.41%、2.46%和1.44%。这三个转化阶转化产物的产率分别占被分析干酪根中有机质（包括在转化温限范围内能分解的非有机质成份，如黄铁矿等，下同）转化总产率的2.81%、37.41%和9.32%。544.9℃以后基本上属匀速转化，直到大约850℃有机质的热分解反应基本结束为止。

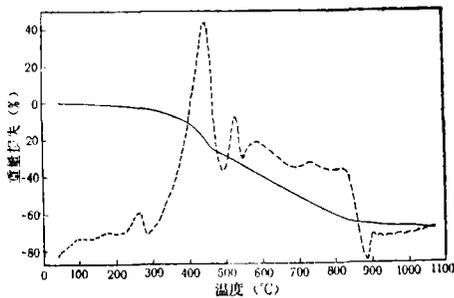


图1 松辽盆地长3井白垩统未成熟干酪根的TGA和DTG热谱图

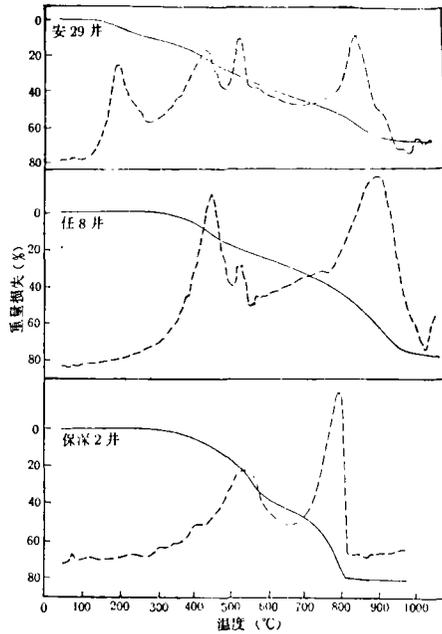


图2 冀中凹陷安29井、任8井和保深2井未成熟干酪根的TGA和DTG热谱图

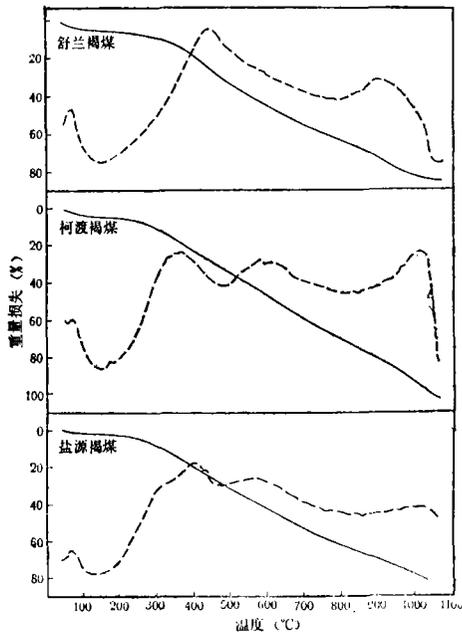


图3 舒兰、柯渡、盐源褐煤的TGA和DTG热谱图

2.图2中安29井、任8井和保深2井三个干酪根样品，采自冀中三个不同的凹陷。从这三个干酪根的DTG曲线可以明显的看出，虽然它们均属混合型，但混合有机质结构排列组合的方式截然不同，说明水生和陆生有机体提供的有机质的种类和混合程度不同。

在安29井干酪根的DTG曲线中，前后在102.4—293.5℃、293.5—491.5℃、491.5—555.3℃和775—968.3℃之间共出现四个锐峰。在555.3—775.0℃之间有一个匀速转化阶。四个锐峰最高峰温在200.2℃、443.6℃、531.1℃和848.1℃。最高峰温点的瞬间转化速度分别为每分钟1.13%、1.27%、1.40%和1.40%。这四个转化阶转化产物的产率分别占有有机质转化总产率的15.33%、

25.77%、8.66%和24.66%。

任8井干酪根的DTG曲线, 560℃以前除了最高峰温和各转化阶的始、终温度稍有差别外, 基本上跟图1中已被定为腐泥型的干酪根一样。所不同的是缺失第一个小锐峰, 而在775—1032℃之间出现一个温范比较大的次锐峰。两个锐峰和一个次锐峰的始、终温度在300—510℃、510—560℃和775—1025℃之间。三个峰的最高峰温分别为458.2℃、535.9℃和915.9℃。最高峰温点的瞬间转化速度为每分钟1.80%、1.04%和2.00%。这三个转化阶转化产物的产率分别占有有机质转化总产率的23.5%、4.55%和46.88%。

长3井、安29井和任8井干酪根的DTG曲线, 在550℃之前的转化趋向有相似之处, 即它们都有450℃左右这个明显的转化阶。相比之下, 保深2井干酪根的DTG曲线就很特殊, 整个曲线上只有两个相互邻接的峰, 和其它干酪根的DTG曲线比较, 前峰后移, 后峰前迁, 最高峰温点的瞬间转化速度每分钟高达2.35%和4.45%。通过由瞬间转化速度构成的峰形状看, 转化过程也不一样, 前峰温范很宽, 呈次锐峰。而后峰正好出现在一般干酪根DTG曲线中匀速转化阶的温范内, 该峰温范主要集中在前半部, 当瞬间转化速度达到最高值时, 即直线下降, 呈半锐峰。这两个转化阶分解产物的产率分别占有有机质转化总产率的54.55%和45.21%。最高峰温为535.3℃和803.2℃。始、终温度在240—660℃和660—820℃之间。

3. 图3中舒兰、柯渡和盐源三个褐煤的DTG曲线转化趋势基本一致。在150℃以前都有一个我们尚未作全的明显的转化阶, 它可能代表褐煤中可溶有机质的轻质部分, 已经提取可溶有机质和经过酸处理的干酪根, 不存在这个转化阶。其余部分, 除了柯渡和盐源褐煤大约在470℃左右可以看出两个微弱的匀速转化阶(均呈圆包型)外, 在800℃以后直到有机质的热反应结束, 都有一个瞬间反应速度增减缓慢的圆包峰。

## 热谱图解析

从图1、2、3中四个干酪根和三个褐煤样的DTG曲线可以看出:

1. 腐泥型干酪根的主要特征是在450℃左右有瞬间转化速度增减很快的锐峰。从图4可以看出, 在温泽雄和晏德福(C.S. Wen and T.F.yen)<sup>[3]</sup>作的美国绿河油页岩干酪根的DTG曲线中, 几乎只有这一个锐峰(由于实验条件不同, 该峰最高点的温度和温范稍有差别)。这个峰很可能就代表了水生有机体供给的有机质在热分解过程中结构变化的基本特征。瞬间转化速度的快速增减, 说明这类有机质结构组成相对较均一, 干酪根基核上所带官能团

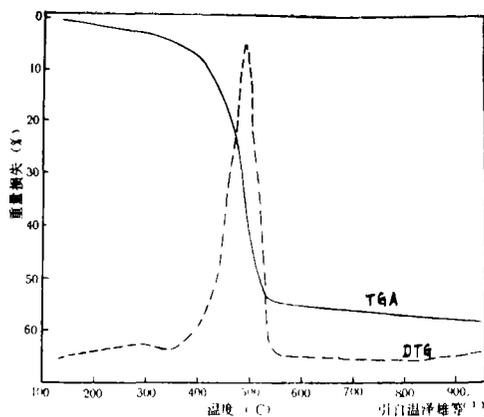


图4 美国科罗拉多洲绿河油页岩干酪根的TGA和DTG热谱图

的类型和在基核之间起连接作用的键很相似，断键需要的能量接近，所以转化温区窄，在相对比较窄的温度范围里可以高速转化成产物。因此，在该峰温区内转化产物的量占干酪根转化总产率的百分比越高，说明干酪根的腐泥型越强。

2. 混合型干酪根的主要特征是由瞬间转化速度增减比较快的呈锐峰形的转化阶多，说明其中存在着几个结构组成相对比较接近的结构体组，展现了在进入成熟阶段接受更高温度作用之前这种干酪根的一些原始混合的特征。这可能在一定程度上反映了水生和陆生有机体对有机质贡献的程度，象松辽、冀中一些主要产油层的未成熟干酪根中都具有腐泥型干酪根所特有的450℃左右的高速转化阶就可以证明这一点。当然，也许由于混合程度和混合有机体的种属不同，或者某种特殊外界环境的影响，造成这种转化阶的数量和温限范围可能发生变化。保深2井的干酪根是这种情况的一个独特的实例，从它的第一个反应阶来看，温限范围很宽，需要在更高的温度下才能大规模的转化。

3. 褐煤转化的主要特点是瞬间转化速度不像腐泥和混合型干酪根那样大起大落，没有瞬间转化速度快速增减呈锐峰形的转化阶。反映出组成它的有机质结构组成本身比较复杂，基核上所带官能团和连接基核之间的键的类型多，但同一类型的数量少，需要不断增加能量才能逐步断开，所以瞬间转化速度起伏不大。

4. 在长3井，安29和任8井干酪根的DTG曲线中，530℃左右的锐峰，也包括在这些干酪根中未除净黄铁矿的分解。红外光谱分析结果证明，这些干酪根中黄铁矿的含量比较高<sup>1)</sup>。温泽雄等在分析黄铁矿含量比较高的德沃尼安（Devonian）页岩时，也曾观察到这个峰<sup>[3]</sup>。

5. 安29井干酪根的DTG曲线中出现的102.4—293.5℃之间的锐峰具有一定的特殊性，按照法国石油研究C. 杜朗的解释<sup>[1]</sup>，这一阶段的主要转化产物是H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>S等，烃类很少。但从该峰瞬间反应速度的快速增减分析，很可能是分解出了一组结构相似而分子量略有差别的轻质烃。这种解释和冀中廓固凹陷气多油轻的勘探实践<sup>[4]</sup>是吻合的。

## 讨 论

根据对三类干酪根的一般定义和我们上面给出的各类干酪根热谱图分析，应该说在自然界存在的成油干酪根，除了少数能够达到腐泥型（或I类）外，绝大多数属于混合型，特别是在陆相生油中经常遇到的干酪根，包括我们上面所引用已被定为I型的长3井干酪根和能够成油的Ⅲ型干酪根在内，只不过是混合程度不同而已，这是自然条件所决定的。因此，用一个笼统的模糊概念“混合型”来描述在陆相生油中常见的生油（气）量和质差别极大的干酪根，显然会给正确估价一个地区的找油前景带来很大困难，使预测结果造成偏差。正因如此，现在有些单位都在通过各种分析手段试图对这种混合型干酪根进行再分类，诸如Ⅱ<sub>1</sub>、Ⅱ<sub>2</sub>、Ⅲ<sub>1</sub>、Ⅲ<sub>2</sub>型、形象的叫偏腐泥型、偏腐殖型。尽管如此，仍然难以全面反映真实情况。现在看来，只有通过某种分析手段，寻找一些能够区

1) 据罗大恒同志的红外光谱资料。

分产油的量和质仍然存在着差别的混合型干酪根的方法,才能满足生产实践的需要。从我们实验给出的资料证明,用热重分析法得到的DTG曲线可以作为这样的一种方法。从图1、2、3可以看出,用这种方法得到的DTG曲线,即使同属已被用其它方法确定了混合型的干酪根,其差异也明晰可见。如果以实验温度代替埋藏深度(考虑时间对温度的补偿作用),即可将这种曲线作为有机质在地质体中的模拟转化曲线,并通过实验所得TGA资料计算出各转化阶的产量。因为从结构角度讲,干酪根热解产物释放的顺序,也就是连接干酪根的各种化合物能量大小的顺序。如果结合其它测试技术,得出组成曲线中各转化阶转化生成产物的具体成分,就可获得组成干酪根的原始物质和它的成岩演化信息。

## 结 论

用热重分析法研究了不成熟干酪根热分解的全过程。在选定的实验条件下,根据所得的DTG曲线划分的转化阶,可以明确区分干酪根的类型。特别对陆相生油中常见的生成油的质和量差别很大的混合型干酪根,这种曲线能明显地反应出它们之间的差异。并根据干酪根有机质分解全程的总失重量,计算出各转化阶的理论产油(气)量。

实验得到的由瞬间反应速度构成的DTG曲线,在新探区深钻资料较少的情况下,可以作为该探区有机质转化的模拟剖面,并根据这种曲线区分出转化阶的温限和产率,予测油(气)前景。

致谢:笔者对表1所示的样品提供者给本工作给予的热情支持表示深切的谢意。

(收稿日期:1984年5月18日)

## 参 考 文 献

- [1] C. Durand-Souron, 1981, Thermogravimetric Analysis and Associated Techniques Applied to Kerogens. «Kerogen—Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks», Edited by Bernard Durand, Chapter 5. p. 143—162.
- [2] 周国清等, 干酪根的热分析技术及其应用, 石油实验地质, 第五卷第二期, 1983年。
- [3] C. S. Wen and T. E. Yen, 1979, A Comparison Between the Properties of Devonian Shale and Green River Oil Shale Via Thermal Analysis, «Thermal Hydrocarbon Chemistry» Advances in Chemistry Series 183, P. 343—351.
- [4] 华北石油勘探开发设计研究院, 冀中坳陷油气的生成, 1983年。

# AN APPLICATION OF THERMAL—ANALYSIS TECHNIQUE IN PETROLEUM GEOLOGY

Qian Jisheng            Chen Yipin

(Lanzhou Geological Institute, Academia Sinica.)

## Abstract

Under certain selected experimental conditions, the authors study the whole process of thermal degradation of kerogens. Meanwhile, based on the evidence of DTG curves, the analyses of mixed degree of organic matter from different sources and the classification of kerogen types are carried out.

With increasing temperature, the instantaneous reactions composing a DTG curve in releasing sequence of decomposed products can be taken to some extent as a modelling alteration profile of organic matter in geological bodies. Moreover, the weight lost in the whole process of thermal degradation of organic matter can be used to calculate the theoretical oil and gas productivities in various evolutionary stages. It also can be used to assess oil/gas resources in combination with geological data.