

# 热解色谱分析参数的校正

王安乔 郑保明

(中国海洋石油总公司勘探开发研究中心)

本文主要对热解分析参数的校正问题进行讨论。作者从实际情况出发,选取了61块各类型生油岩样品进行实验,同时对实验所得的热解参数进行归纳并绘制了 $S_1$ 、 $S_2$ 校正图版。该图明瞭易用,对正确应用热解参数具有实际意义。

Rock-Eval仪已成为快速定量评价生油岩的有力手段,而对其参数准确性的怀疑也日见其甚。郭迪孝、胡惕麟等人(1984)认为“ $S_1$ 只相当于岩石中的轻烃馏份, $S_2$ 不仅包含了干酪根可热解烃,同时也包含了已生成的重质组份(相当于氯仿沥青)的热解产物”。罗开齐、刘宝泉等人(1984)也通过实验指出了热解色谱参数的误差。因此,如何合理地校正这些问题,对定性、定量评价生油岩以及生烃量、排烃量计算都是非常重要的。

本文针对这些问题,从满足定量评价分类、分阶段的需要出发,对各类生油岩共61块岩心样进行了实验。发现热解 $S_2$ 中有相当数量的游离烃重组份( $\Delta S_2$ ), $\Delta S_2$ 值大小与生油岩类型有关,随演化阶段不同有微弱变化,在此据基础上我们绘制了 $S_2$ 、 $S_1$ 校正图版。

## 一、实验

61块岩心样品取自大庆油田、胜利油田、辽河油田、河南油田和珠江口盆地不同演化阶段的生油岩(其中有一样品被污染,数据未计入)。生油岩分类根据 $I_H-T_{max}$ 图版(王安乔等1986)。实验分析流程如图1,分析结果见表1—6。

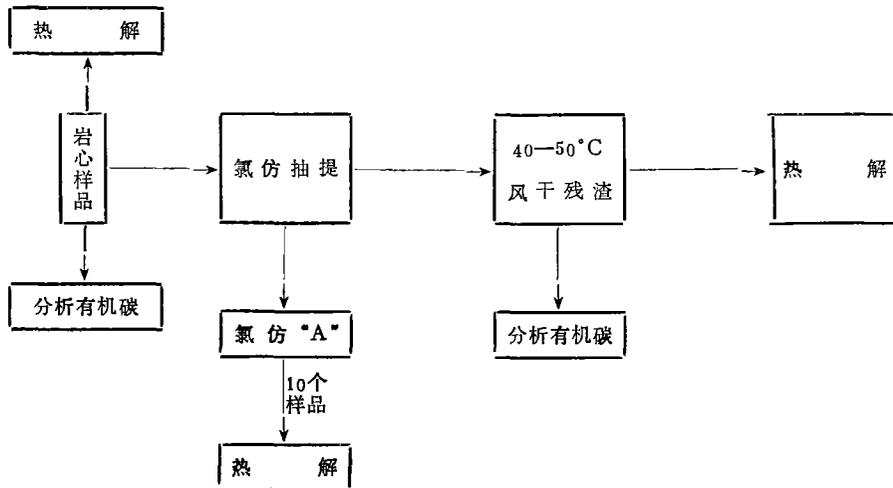


图1 实验分析流程示意图

## 二、结果与讨论

### 1. 氯仿沥青“A”热解结果

10块样品的氯仿沥青“A”热解结果(表1)表明, 生油岩中的残余烃有相当一部分不是出现在 $P_1$ 峰, 而是出现在 $P_2$ 峰。因此, $S_2$ 值并不意味着只是干酪根的裂解烃量,

表 1 氯仿沥青“A”热解色谱实验数据表

井 号	$S_2 / \text{“A”}$	$S_2 / S_1$	类 型
B74	0.416	0.901	I
马深1	0.099	0.158	IIA
双22	0.345	0.692	IIA
牛14	0.279	0.476	IIA
双12-14	0.378	0.670	IIA
桩74	0.413	0.735	IIA
锦18	0.517	1.056	IB
曙254	0.368	0.714	IB
双94	0.267	0.518	IC
锦2-8-16	0.258	0.518	IC

表 2 I型生油岩热解色谱实验数据表

井 号	$T_{max}$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta S_2$ (mg/g)	$S_1 + \Delta S_2$ (mg/g)	“A” + $S_1$ 残 (mg/g)	$\frac{\Delta S_2}{S_1}$
曙3-4-001	427	6.90	10.15	11.703	2.12
牛14	430	0.48	0.99	1.909	0.94
曙90	434	6.0	8.64	6.214	2.27
莱38-8	435	2.06	2.99	2.727	2.21
王59	439	6.08	10.14	10.733	1.50
升9青1	440	5.93	7.92	2.474	2.98
双11	441	2.32	3.63	3.20	1.77
桩59	441	4.56	6.32	5.986	2.59
B74	443	1.76	2.55	3.553	2.23
B80	443	5.92	9.33	9.095	1.74
太7青1	444	4.10	8.55	5.57	0.92
树1青1	444	4.59	6.97	5.90	1.92
平均值		4.22	6.51	5.76	1.93

表3 I<sub>A</sub>型生油岩热解色谱实验数据表

井号	T <sub>max</sub> (°C)	ΔS <sub>2</sub> (mg/g)	S <sub>1</sub> +ΔS <sub>2</sub> (mg/g)	“A”+S <sub>1</sub> 残 (mg/g)	ΔS <sub>2</sub> S <sub>1</sub>
曙2-5-4	423	2.83	3.51	2.93	4.16
双38-14	431	2.31	2.83	2.29	4.44
牛14	433	2.08	2.49	1.82	5.07
双12-14	437	2.02	2.64	2.57	3.26
王59	439	2.31	3.62	2.48	1.76
王59	440	1.93	2.47	3.37	3.57
双24	441	2.50	3.44	3.52	2.66
桩74	442	4.80	7.96	8.38	1.52
莫12	442	5.53	9.13	9.34	1.54
马1	449	0.72	1.53	2.02	0.89
平均值		2.70	3.96	3.87	2.89

表4 I<sub>B</sub>型生油岩热解色谱实验数据表

井号	T <sub>max</sub> (°C)	ΔS <sub>2</sub> (mg/g)	S <sub>1</sub> +ΔS <sub>2</sub> (mg/g)	“A”+S <sub>1</sub> 残 (mg/g)	ΔS <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
锦18	428	1.34	1.80	1.56	2.91
达3	431	2.05	2.21	1.08	12.81
马522	433	1.57	1.82	1.35	6.28
曙2-5-4	434	1.46	1.64	1.15	8.11
双12-14	440	1.18	1.65	1.77	2.51
双3	441	0.72	1.14	1.34	1.71
B69	441	1.85	3.37	3.70	1.27
古18	446	3.90	5.70	4.10	2.16
双3	457	0.44	1.01	1.02	0.77
平均值		1.61	2.26	1.90	4.28

S<sub>1</sub>值也远不能代表生油岩中的游离烃量。进入P<sub>2</sub>峰的氯仿沥青“A”重质组份约占氯仿沥青“A”总量的25.8—51.7%（只有一个样品为9.9%，该样品为辽河马深1井3800米的生油岩），平均为33.4%；S<sub>2</sub>（重组份）/S<sub>1</sub>（轻组份）大都小于1，平均为0.64，说明氯仿沥青“A”的重组份少于轻质组份。

通过分析还可看到，差生油岩含的烃类进入P<sub>2</sub>峰的重质组份百分比低于好生油岩，

表5 I c 型生油岩热解色谱实验数据表

井号	$T_{max}$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta S_2$ (mg/g)	$S_1 + \Delta S_2$ (mg/g)	"A" $S_1$ 残 (mg/g)	$\frac{\Delta S_2}{S_1}$
曙97	425	6.96	7.46	3.47	13.92
下22	432	0.75	0.84	0.64	8.33
太7	434	1.02	1.07	0.21	20.4
双94	435	0.45	0.60	0.71	3.00
太7	437	0.04	0.05	0.25	4.00
金1	439	0.37	0.42	0.34	7.40
古18	441	1.10	3.18	4.13	0.53
莫15	442	0.94	2.29	2.05	0.70
NP17	445	0.20	0.33	0.89	1.54
NP12	445	0.24	0.39	0.81	1.47
锦2-8-16	447	0.16	0.31	0.86	1.07
古12	454	1.06	1.90	3.28	1.26
番禺33	479	0.02	0.07	0.12	0.40
平均值		1.02	1.45	1.37	4.92

表6 II 型生油岩热解色谱实验数据表

井号	$T_{max}$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta S_2$ (mg/g)	$S_1 + \Delta S_2$ (mg/g)	"A" + $S_1$ 残 (mg/g)	$\frac{\Delta S_2}{S_1}$
古12	408	0.03	0.05	3.915	1.50
古12	419	1.36	2.68	2.68	1.03
襄1	427	0.14	0.29	0.60	0.93
NP12	433	0.02	0.06	0.28	0.5
西江	435	0.39	0.64	1.21	1.56
西江	436	0.05	0.20	1.23	0.33
江10	439	0.12	0.26	0.76	0.86
牛16	439	0.13	0.20	0.64	1.86
NP12	441	0.01	0.05	0.25	0.25
NP12	441	0.00	0.08	0.63	0
古12	446	2.37	4.08	0.24	1.39
番禺33	467	0.03	0.08	0.48	0.60
番禺33	497	0.02	0.05	0.06	0.67
番禺33	498	0.01	0.08	0.47	0.14
平均值		0.33	0.63	0.96	0.83

两块Ⅱ<sub>0</sub>型生油岩的重组份都在百分之二十几。

上述实验虽揭示了S<sub>1</sub>、S<sub>2</sub>存在误差,但不能作为生油岩热解色谱参数校正的依据。因为生油岩的热解与纯氯仿沥青“A”的热解条件是有差别的。

2. 干酪根生烃量S<sub>2</sub>值校正

(1) 进入S<sub>2</sub>的重质组份量与生油岩类型的关系

生油岩的S<sub>2</sub>值都比氯仿抽提后的残渣的S<sub>2</sub>值大,其差值ΔS<sub>2</sub>可以认为是残余烃进入S<sub>2</sub>的重质组份量,抽提后残渣的S<sub>2</sub>可以认为是生油岩中干酪根的生油潜量,基本不含游离烃。ΔS<sub>2</sub>值的大小随干酪根类型不同而变化(表7),生油岩类型越好,生烃

表 7

生油岩类型	I	IA	IB	IC	II
项目					
ΔS <sub>2</sub> (mg/g)	4.22	2.70	1.61	1.02	0.33
ΔS <sub>2</sub> /S <sub>1</sub>	1.93	2.89	4.28	4.92	0.83

量越大,其残余烃的重质组份也越多。同时,各类生油岩的ΔS<sub>2</sub>(重组份)/S<sub>1</sub>(轻组份)为0.83—4.92,这一结果则远远超出了氯仿沥青“A”热解该值的范围,说明生油岩热进入P<sub>2</sub>峰的游离烃量比纯氯仿沥青“A”热解所得到的数量多得多。其中,Ⅱ<sub>0</sub>型生油岩游离烃中重组份是轻组份的4.92倍,Ⅰ型生油岩则只有1.93倍。Ⅲ型生油岩则相反,ΔS<sub>2</sub>/ΔS<sub>1</sub>仅为0.83,比其他各型生油岩小得多,说明Ⅲ型生油岩生成的烃类主要是轻质烃类。

(2) 进入S<sub>2</sub>的重质组份量与演化阶段的关系

根据表1—6的ΔS<sub>2</sub>数据,Ⅰ型生油岩的ΔS<sub>2</sub>值随成熟度增加变化不大,基本无规律可循。T<sub>max</sub><435℃的ΔS<sub>2</sub>为3.86,435℃—441℃区间的ΔS<sub>2</sub>为4.72,441℃—444℃区间ΔS<sub>2</sub>为4.1,表明ΔS<sub>2</sub>值在生油门限以下仅稍有增加。另外,从表8可清楚看到,其他

表 8 ΔS<sub>2</sub>与演化阶段关系表

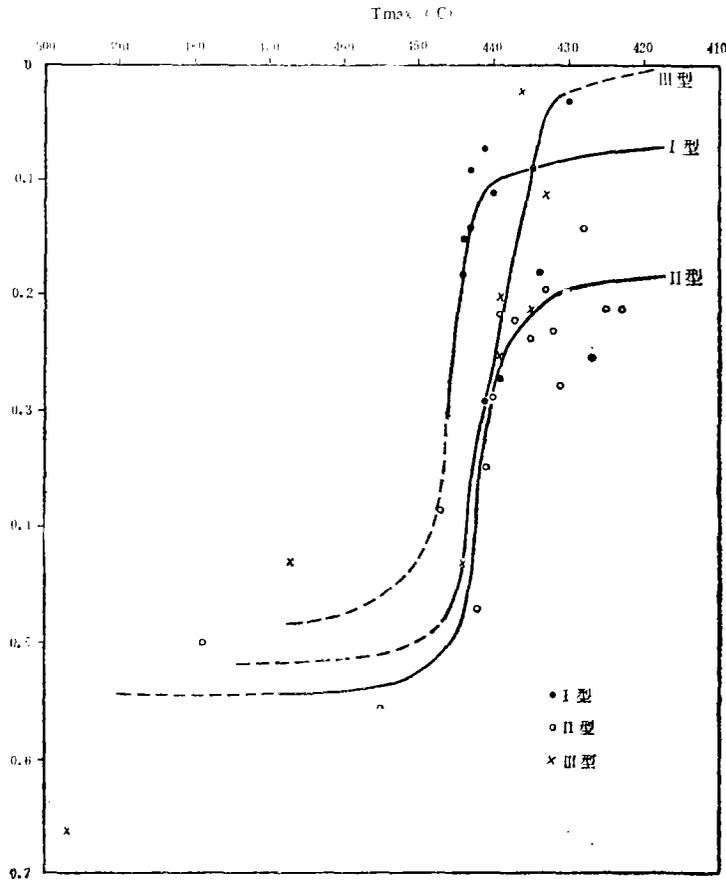
生油岩类型	I	IA	IB	IC	II
ΔS <sub>2</sub>					
演化阶段					
T <sub>max</sub> <435℃	3.86	2.41	2.22	0.74*	0.39
T <sub>max</sub> 435—441℃	4.72	2.19	1.25	0.50	0.08
T <sub>max</sub> >441℃	4.10	3.70	2.17	0.44	0.55

\*该值为去掉异值6.96后的均值。

各型生油岩ΔS<sub>2</sub>值的变化也无规律可循,变化并不大。这就表明,进入S<sub>2</sub>的重质组份是可以从生油岩中排出的,它没有因生烃、排烃作用而越积越多。

(3) S<sub>2</sub>值校正

利用本实验求出各类生油岩S<sub>2</sub>值与残余烃重质组份在各演化阶段的关系,是校正S<sub>2</sub>值的较好办法。在各型生油岩中,S<sub>2</sub>值虽随成熟度增加而急剧减少,但ΔS<sub>2</sub>变化不大,所以,ΔS<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>可能是一个随成熟度而规律性变化的参数。设该参数为y,并作出各型生

图2 生油岩 $S_2$ 值校正曲线图

油岩 $T_{max}$ 与 $y$ 关系曲线(图2)。这就是生油岩 $S_2$ 值校正曲线。

Ⅰ<sub>A</sub>、Ⅰ<sub>B</sub>、Ⅰ<sub>C</sub>型生油岩的 $y$ 值变化大致相近,合并为一条曲线。由图2可见, $T_{max} < 435^\circ\text{C}$ 时, $y$ 值变化缓慢,435—450 $^\circ\text{C}$ 区间, $y$ 值迅速增加,450 $^\circ\text{C}$ 以后又转缓,保持在较高值上。这种变化符合干酪根生烃过程。在 $T_{max} < 435^\circ\text{C}$ 时干酪根未大量生烃, $S_2$ 值较大且变化不大,此时 $y$ 值较小,为0.2左右。进入生油门限温度( $T_{max} 435^\circ\text{C}$ )以后,干酪根迅速降解, $S_2$ 急剧减少,所以, $y$ 值变化速率很快。 $T_{max} > 450^\circ\text{C}$ , $y$ 值增加趋势又转缓,此时干酪根已接近降解生烃的终止点, $S_2$ 值基本上停止变化,故 $y$ 值变化不大。

Ⅰ型生油岩在 $T_{max} 440^\circ\text{C}$ 以前, $y$ 值缓慢地趋向0.1,而当 $T_{max}$ 大于440 $^\circ\text{C}$ 以后, $y$ 值迅速增加,尽管 $T_{max} > 444^\circ\text{C}$ 后缺少Ⅰ型生油岩样品点,但据Ⅱ型生油岩的变化趋势可以预测其 $y$ 值的变化情况。

Ⅲ型生油岩 $y$ 值的变化特点是起点低、变化早。从 $T_{max} 420^\circ\text{C}$ 开始, $y$ 值就迅速增大,至 $T_{max} 445^\circ\text{C}$ 左右, $y$ 值即由0.05左右达到0.45以上的高值。表明Ⅲ型生油岩从 $T_{max} 430^\circ\text{C}$ 开始,干酪根已迅速降解生烃。

对生油岩的热解分析数据的校正, 只要从校正曲线上按样品的类型及 $T_{max}$ 值查取 $y$ 值, 则生油岩中干酪根的真实值为:

$$S_2^0 = S_2 - y \cdot S_2$$

式中:  $S_2^0$ 为生油岩中干酪根实际生烃潜力;  $S_2$ 为样品的热解 $S_2$ 值。

### 3. 生油岩 $S_1$ 值校正及游离烃特征

表9

生油岩类型	I	II A	II B	II C	III
项目					
$S_1$ 残/ $S_1$ 原	0.171	0.087	0.133	0.163	0.214

根据实验, 岩样经氯仿抽提后, 残渣中仍存有少量的 $S_1$ 。由表9可见, 残留 $S_1$ 占原样 $S_1$ 的8.7—21.4%, 说明经氯仿抽提后仍有一部分轻质烃类残留在岩样中, 因此, 氯仿“ $A$ ”的量与 $S_1$ 残之和才是生油岩中的游离烃量。另外, 将 $\Delta S_2 + S_1$ 与“ $A$ ” +  $S_1$ 残进行比较(表10)可以发现, 各型生油岩的 $\Delta S_2 + S_1$ 与“ $A$ ” +  $S_1$ 残值大致吻合, 说明用 $\Delta S_2 + S_1$ 作为生油岩中的游离烃是合理的。III型生油岩的“ $A$ ” +  $S_1$ 残与 $\Delta S_2 + S_1$ 的相对之差较大, 可能是在有机质含量很少的情况下, 两种分析存在较大误差所造成。尽管如此, 为了方法上的一致, 我们仍将 $\Delta S_2 + S_1$ 作为III型生油岩的游离烃量。

表10

生油岩类型	I	II A	II B	II C	III
项目					
$\Delta S_2 + S_1$ (mg/g)	6.51	3.96	2.26	1.45	0.63
“ $A$ ” + $S_1$ 残(mg/g)	5.76	3.87	1.96	1.37	0.98

必须指出, 由于钻井、取样及化验过程中的损失, 校正恢复后的游离烃量尚不能完全代表原始值。但鉴于目前工艺条件的限制, 考虑到每个样品都经史大致相当的过程, 可以认为共有一个系统误差, 对排烃量的计算影响不大。

表2—6中 $\Delta S_2/S_1$ 值表明, I型生油岩生成烃类的重质组份最少, 平均值为1.92; II型 $\Delta S_2/S_1$ 平均值为4.92; III型生油岩则相反,  $\Delta S_2/S_1$ 均值只有0.82, 表明III型生油岩生成的烃类为轻质组份占优势。每一类生油岩的 $\Delta S_2/S_1$ 值随成熟度增加而变小, 说明随成熟度加深, 烃类中重组成份减少, 轻质组份增多。但I型生油岩的 $\Delta S_2/S_1$ 值, 就作者的实验样品看, 变化不显著, 原因有待进一步探讨。

如果将同一类生油岩不同成熟阶段的游离烃量( $\Delta S_2 + S_1$ 或“ $A$ ” +  $S_1$ 残)进行比较, 可以发现在生油门限上的游离烃量并不比生油门限以下的生油岩少, 有时还超过生油门限以下的游离烃量。这一事实说明: (1)生油岩的生烃过程在生油门限以上已经开始, 并生成了一定数量的烃类, 但由于排烃速率较低, 所以残留较多; (2)生油岩进入油门限后将大量生烃, 其排烃速率同样也相当高, 排出量几乎等于生成量, 因此残余烃的数量并不一定很高。如果某类生油岩在某成熟阶段的残烃量小于生油门限以上的残烃量, 我们则认为处于该阶段的生油岩的排烃量已超出了总生烃量, 即排出了生油门限以上生成烃量的一部分。本实验的岩心样品均未处于烃类向石墨转化的阶段, 残余烃数量的变化只能归结为高的排烃率, 与传统的低排烃率概念有根本的分歧。

在完成了 $S_1$ 、 $S_2$ 的校正之后，只要用校正后的值比上总有机碳含量，即可得到校正后的 $I_H$ 、 $I_{HC}$ 等项热解参数。

#### 4. 最高热解峰温 $T_{max}$ 值校正

最高热解峰温 $T_{max}$ 最初的定义是：“它相当于岩样热解得到的烃类( $P_2$ 峰)最大值时的温度”(J. Espitalie)。由于岩样中残余烃的重质组份进入 $P_2$ 峰，对 $T_{max}$ 将会有所影响。前已叙及各型生油岩在各演化阶段 $\Delta S_2/S_2$ 值随成熟度增加而迅速增加，但 $\Delta S_2$ 对不同成熟度的样品仅略有变化。因此 $\Delta S_2$ 在不同成熟阶段对 $T_{max}$ 的影响也大致相当。图3可见，I、II型生油岩抽提前后 $T_{max}$ 值互有高低，平均代数差为 $+0.3^\circ C$ ，抽提后略高于抽提前。III型生油岩则不同(图4)，一般为抽提后残渣的 $T_{max}$ 低于原样 $T_{max} 0-5^\circ C$ ，除去一点差值为 $15^\circ C$ 外，平均差为 $-2^\circ C$ 。这说明重质组份对 $T_{max}$ 影响不大。

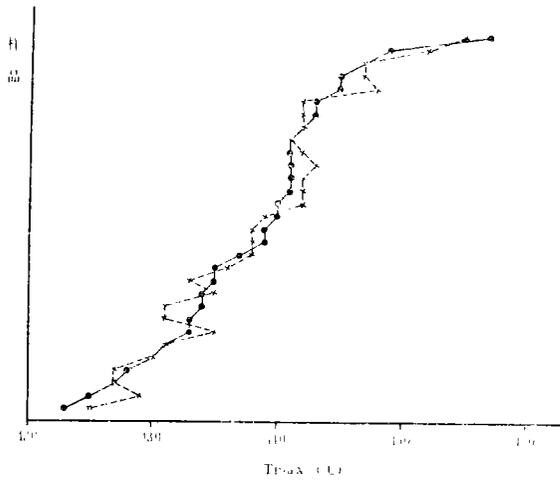


图3 I、II型生油岩氯仿抽提前后最高热解峰温度对比图

• 抽提前 × 抽提后

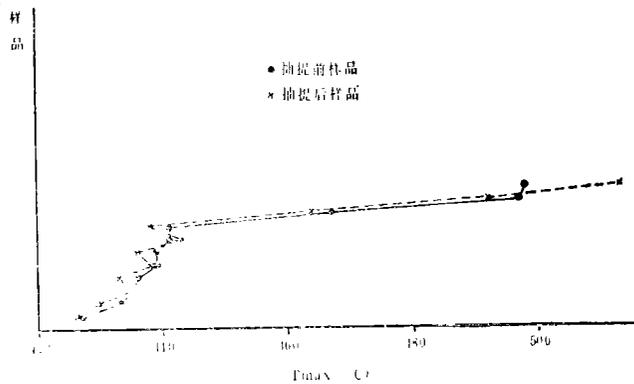


图4 III型生油岩氯仿抽前后最高热解峰温对比图

这些生油岩来自于济阳、南阳、辽河、珠江口盆地，表现出的特征如此相似，说明结论是可靠的。因此， $T_{max}$ 值不需校正即可使用，在 $T_{max}$ 基础上建立一系列热解资料应用方法(如：恢复生油岩类型、恢复原始生烃量、确定成熟度等)也是可靠的。在分析中，确有个别样品的 $T_{max}$ 值在抽提前后有较大差别，但毕竟是极少量的。

需要指出的是，本实验样品成熟度相对较低，上述结论不适用于过成熟生油岩。在资料应用中，我们发现过成熟生油岩的 $T_{max}$ 值表现出随成熟度加深而变小的“反转”现象，这显然是不合实际的。辽河西部凹陷马深1井的 $T_{max}$ 值出现了这类现象(图5)。双深3井、青侓早2井、大港港深23井也有此类现象。这可能是由于 $T_{max} 450^\circ C$ 以后，过成熟

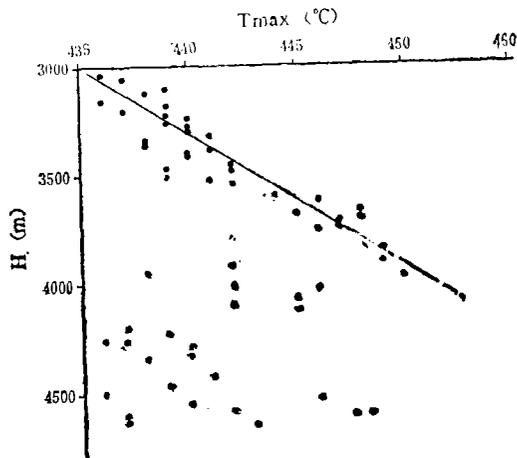


图5 辽河西部凹陷马深1井 $T_{max}$ —H散点图

的各型生油岩的干酪根已大致降解完毕，仅残存微量不易断裂的C=C键结构，此时进入 $P_2$ 峰的重质组份一般可达 $S_2$ 数量的40~50%，从而造成 $T_{max}$ 值的“反转”现象。对此种情况简单的校正法是如图5所示，在峰温趋势上延线，然后逐样依深度在延线上读值，即得校正后的 $T_{max}$ 。这种方法必须是在相应剖面上无强烈的地层、时代、岩性等变化，否则，可将纵坐标改为 $R^\circ$ 值，从而得到较好的效果。

本文资料收集得到周光甲、张敦样、朴明植、马万怡等同志大力协助，在此表示衷心感谢。

(收稿日期：1987年4月19日)

## CALIBRATION OF ANALYTIC PARAMETERS FOR PYROLYTIC CHROMATOGRAPHY

Wang Anqiao

Zheng Baoming

(Research Center of Exploration and Development,  
General Company of Offshore Petroleum, China)

### Abstract

The paper mainly deals with calibration of parameters for pyrolytic chromatography. In actual cases, the authors have selected 61 source rock samples of various types to do simulating experiments, and the parameters obtained from the experiments were compiled to draw a calibration plate for  $S_1$  and  $S_2$ . The plate is clear and easy to use, which would be valuable for correct application of pyrolytic parameters.