科学通报
第40卷 第11期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年 6月

利用电子顺磁共振方法研究沉积盆地源岩有机质热演化*

邱楠生 汪集暘 周礼成
(石油大学地球科学系,北京 102200) (中国科学院地质研究所,北京 100029)
张启明 陈贵云 蔡世祥
(南海西部石油公司科学研究院,湛江 254057)

关键词 电子顺磁共振(EPR) 自由基 有机质成熟度 古热流

1 实验方法和原理

利用电子顺磁共振技术研究沉积盆地有机质,主要基于其自由基的变化. 自由基在干酪根演化过程中的变化及由此引起的电子顺磁共振谱线特征的变化,是我们用电子顺磁共振研究有机质热演化的基础. 由干酪根自由基的形成过程可知,自由基的数目(浓度)与受热温度有关,随干酪根在热成熟过程中的不断裂解,失去烷基链,自由基浓度也就不断增加; 除此以外,干酪根结构中杂原子(O, N, S等)键随演化过程的断裂也会形成自由基. 因而可用电子顺磁共振方法(基于自由基浓度的变化)来研究烃源岩的成熟度和盆地的热历史.

实验在Varian电子顺磁共振波谱仪上进行,实验条件为: 中心磁场 0.324 8 T, 微波功率 1 mW, 磁场频率 9.12 GHz; 时间常数 0.006 4 s, 扫描速度 4 min, 扫宽 0.005 T

2 样品

27个样品来自某新生代盆地(为快速沉降和沉积的环境)同一凹陷内相邻的两口钻井,今地温梯度均为 3.61℃/100 m. 样品埋深 945～4 107 m, 相对应的时代为 E_3^3-Q. 样品均为泥岩,元素分析的结果表明有机质类型为 II_2-III 型. 样品根据石油工业部 1986 年的部颁标准进行干酪根的分离和富集; 得到的干酪根样品一部分进行电子顺磁共振分析,测定其自由基浓度(N_g); 另一部分进行光学分析以测定其镜质体反射率值(R_o), 所测试样品之 R_o 均小于 1.0%.

3 结果和讨论

国外学者的研究表明,在 $R_o<2\%$ 的时候, N_g 随有机质热演化程度的增加而增大,在

1994-10-05 收稿, 1995-01-05 收修改稿
*国家"八五"重点科技攻关资助项目

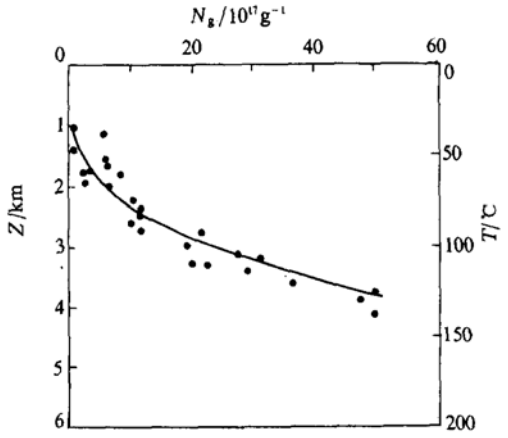

图 1 干酪根自由基浓度(N_g)与样品埋深、温度的关系

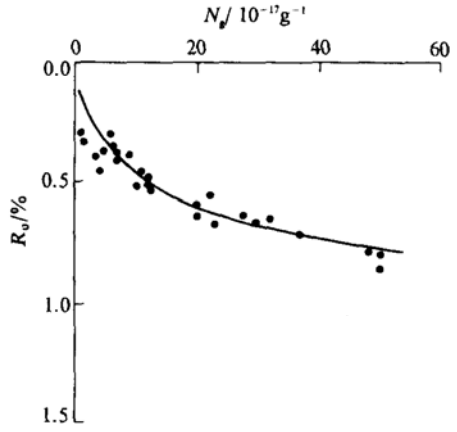

图 2 干酪根样品的成熟度与自由基浓度的关系图

R_o=2% 左右 N_g达到最大值，随后减小[1,2]. 我们对所研究的干酪根的 EPR 分析可见，N_g与有机质成熟度、埋深(温度)之间有良好的对应关系，而且由于所研究盆地的快速沉积和沉降环境，可认为今地温即为样品所经历的最高温度.

(1) 随埋藏深度(温度)的加大，自由基浓度逐渐增大；在所研究样品的成熟度范围内(R_o<1.0%)，N_g与埋深(Z)及今地温(T)有很好的线性关系(图 1)：

$$Z=1\,130.82(N_g\times10^{-17})^{0.3092},\quad r=0.93(n=26);$$

$$T=54.686\,6(N_g\times10^{-17})^{0.2594},\quad r=0.91(n=26).$$

(2) 随样品成熟度(R_o%)的增高，N_g逐渐增大(图 2). 我们根据实验数据对 N_g与 R_o进行回归分析，得到了 N_g与 R_o之间良好的线性关系. 因此，N_g可作为有机质成熟度的指标. 对于本区的 II_2-III 型干酪根，N_g与 R_o的对应关系为：

$$R_o=0.135\,7\ln(N_g\times10^{-17})+0.204\,0,\ r=0.87(n=26).$$

(3) 根据自由基浓度反演盆地的热历史. Pusey 是最早用 EPR 技术研究沉积盆地古地温的人，他用现代沉积盆地中实测的井温建立了 N_g与最大温度的关系[3]. 由此我们可以引申到更老盆地的研究，即将未知热历史的样品的 EPR 参数与已知古地温的 EPR 参数的标准曲线图进行对比，以期获得古地温. 此外，Bakr 等认为用 N_g与埋深关系之回归曲线的斜率也可推算盆地的古地温梯度[4].

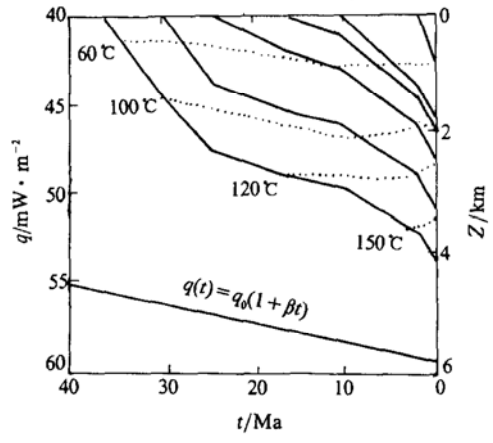

图 3 研究井的埋藏史和热流变化图

但是，自由基浓度不仅与温度有关，还与样品在该温度下所经历的时间有关，是温度和时间的函数. 因此，要详细研究盆地的热历史，必须重建盆地的构造、沉积埋藏史，结合所得到的 EPR 参数进行反演. 反演的方法是通过重建沉积埋藏史和假设一个热历史模型，计算沉积盆地有机质受热过程，再用实测的有机质自由基浓度验证计算结果，通过反复修改热历史模式，使计算的 N_g和

实测的 N_g 一致或最大程度地吻合.

由于选取的样品最老年龄为 34.5 Ma, 故假设热流变化为线性模型—— $q(t)=q_0(1+\beta t)$. 其中 q_0 为实测今热流值 59.42 mW/m^2. 根据研究井实测的 N_g 值, 我们用上述拟合计算方法得到的 β 值为: $\beta=-1.54\times10^{-3}$. 这样, 初步得出古热流为(图 3):

$$q(t)=q_0(1-1.54\times10^{-3}t).$$

同时, 我们用相应样品的实测 R_o 值进行古热流的反演计算, 所得到热流因子 $\beta'=-2.20\times10^{-3}$, 二者吻合得很好. 此外, $q(t)$ 随时间的增加缓慢减小的结论与用化学动力学方法算出的结果相符.

总之, 利用 EPR 方法研究有机质的成熟度是可行的, 其自由基浓度 (N_g) 是有机质成熟度的有效指标. 由于 N_g 与干酪根类型有关, 因此, 用 EPR 方法研究有机质成熟度要求有机质的沉积类型要保持近似的稳定, 而且有机质尚未达到后成岩作用阶段(即 $R_o<2\%$). 在干酪根的电子顺磁共振研究中, 干酪根的分离和提纯对实验的结果有很大的影响. 此外, 由于不同的有机溶剂对有机质抽提能力不一样, 用不同的有机溶剂抽提后的干酪根其 EPR 参数有所不同[4,5]. 事实上, 被抽提出来的有机分子并无 EPR 信号, 只是它们的存在影响了自由基的相互作用, 使 EPR 谱有所不同. 为了真实地研究有机质的自由基行为, 从而达到研究有机热演化的目的, 本次实验未对干酪根样品中的可溶有机质进行氯仿清洗.

盆地古地温的研究是寻找工业油气藏、评价油气远景的重要依据; 盆地的动态演化研究、油气成藏模拟及油气成藏的动力学研究都离不开古地温资料. 本文利用电子顺磁共振方法所得到的单井 $q(t)$ 虽然不能完全代表整个盆地的古热流变化而应有更多的 EPR 资料来进行评价, 但利用自由基浓度拟合计算古地温毕竟是一种新的探索. 本文仅对 II_2-III 型有机质、高地温梯度的年轻盆地进行研究, 今后有可能通过更多盆地、更多类型有机质的研究来进一步丰富和完善该方法.

参　考　文　献

1 Durand B, Marchand A, Amiell J *et al*. Étude de kerogenes par resonance paramagnetique electronique. In: Campos R, Goni J eds. Advances in Organic Geochemistr y, 1975, 1977. 753～779

2 Mrozowski S. ESR studies of carbonization and coalification processes, Part I. carbonceous compounds. Carbon, 1988, 26(4): 521～529

3 Pusey W C. The ESR-kerogen method: a new technique of estimating the organic maturity of sedimentary rocks. Petroleum Times, 1973, 77: 21～26

4 Bakr M Y, Akiyama M, Sanada Y *et al*. Radical concentration of kerogen as a maturation parameter. Org Geochem, 1988, 12(1): 29～32

5 Petrakis L, Grandy D W. An-electron Spin resonance spectrometric investigation of natural, extracted and thermally altered kerogenous materials. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 44(5): 763～768