中国科学(B辑)
第25卷 第5期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1995年5月

碳酸盐岩热演化指标研究*

王兆云①** 范 璞① 程克明②

(① 中国科学院兰州地质研究所，730000; ② 北京石油勘探开发科学研究院地质研究所，100083)

摘要 应用固体^{13}C-NMR技术对不同类型、不同演化程度碳酸盐岩干酪根的化学组成和结构特征进行研究，目的在于用干酪根的结构参数去表征碳酸盐岩的热演化程度．对芳碳率、芳氢率、芳核平均结构尺寸的具体分析表明后者是最有效的热演化衡量标尺，其不受母质类型的影响，并建立了芳核平均结构尺寸与镜质体反射率的关系．

关键词 碳酸盐岩 热演化指标 芳核平均结构尺寸

纯海相地层中缺少镜质体，尤其是早古生代及其以前的地层中根本不存在镜质体，从而使可信度较高的镜质体反射率这一热演化指标在这些地层中无法应用，而我国重大的油气区，如塔里木盆地、陕甘宁盆地、四川盆地等广泛发育这类地层，且油(气)源对比研究结果表明它们是重要的烃源岩[1,2]1)，所以准确地评价这些地层的热演化程度是进行烃源岩研究的首要工作．由于碳酸盐岩干酪根在热演化过程中无论化学组成和结构特征均发生着变化，因此笔者试图从干酪根的化学组成和结构入手，通过固体^{13}C-NMR实验测试不同类型、不同演化阶段干酪根的各种结构参数，寻找其演化规律．

1 样品与实验

实验样品设计了两个系列，一是自然演化成熟系列的碳酸盐岩干酪根，样品以河南中北部地区太原组碳酸盐岩为主，少量为晋西北地区成熟度较低的样品．这些地区太原组碳酸盐岩与煤层紧密共生，一般碳酸盐岩作为煤层顶板，因此可利用相邻煤层镜质体反射率值来表征碳酸盐岩热演化程度，从而解决了纯碳酸盐岩成熟度测量带来的困难和问题，这为建立干酪根结构参数与镜质体反射率间的关系提供了良好的条件．相邻煤层的镜质体反射率值为0.58%～2.51%，属II～III型干酪根；另一是人工热模拟不同温阶固体产物中制备出的干酪根，R_o值为0.64%～1.76%，原样为东濮凹陷卫城地区卫20井下第三系泥灰岩，属I型干酪根．样品的地球化学特征见表1．需说明的是系列I中263号样品碳酸盐含量仅有25.07%，属于

1994-01-12收稿，1994-04-27收修改稿

*国家"八五"攻关项目

**现已在石油勘探开发科学研究院地质研究所工作

1) 黄第藩．塔里木盆地东部原油和古生界烃源岩的地球化学及主力油源问题的研究．1992

表 1　样品基础地化特征

	样号	286	263	255	259	273	278
	采样地点	山西河曲	犁园郭庄	平顶山八矿	宜阳李沟矿	登封白坪	郑州朱村矿
系	R_o/%	0.58	1.12	1.23	1.43	1.72	2.51
	有机碳/%	0.43	1.27	0.62	1.50	1.37	0.22
列	碳酸盐/%	81.94	25.07	69.39	84.72	93.21	89.30
	H/C 原子比	0.805	0.560	0.683	0.607	0.509	0.406
I	O/C 原子比	0.131	0.056	0.061	0.043	0.034	0.052
	类型	II	III	III	III	III	III
	样号	原样	300	330	360		
	R_o/%	0.64	0.83	1.02	1.76		
系	有机碳/%	4.75					
	碳酸盐/%	46.23					
列	H/C 原子比	1.493	1.445	1.275	0.720		
	O/C 原子比	0.054	0.040	0.044	0.060		
II	类型	I	I	I	I		

灰泥岩，但从整个剖面的演化阶段考虑，镜质体反射率值从 0.58%(286 号)至 1.23%(255 号)，跨度太大，而其间又无合适的样品供选用，所以就选了 263 号样品．

实验是在 Bruker MSL 400 核磁共振谱仪上完成的．高场固体 ^{13}C-NMR 实验对样品的要求比较严格，因此在样品的制备过程中必须注意以下几点：(1) 干酪根的纯度要高，尤其是少含顺磁性物质，如氧化铁、黄铁矿等，这些顺磁物质在极宽的频率范围下产生共振，使谱线加宽，影响测定结果；(2) 干酪根的颗粒要细且均匀，最好呈均匀的粉末状，以保证转子的转速不小于 4kHz；(3) 干酪根样品在实验前需进行干燥，因其中水分会影响测试结果．实验过程中照射 ^{1}H 和 ^{13}C 核的射频场强均为 64 kHz，转子工作转速为 4 kHz，交叉极化接触时间 1 ms，重复延迟 3 s，数据采集 1 000，补零至 8 000 点[3]，实验采用了偶极相移技术，两个系列的核磁共振谱图示于图 1.

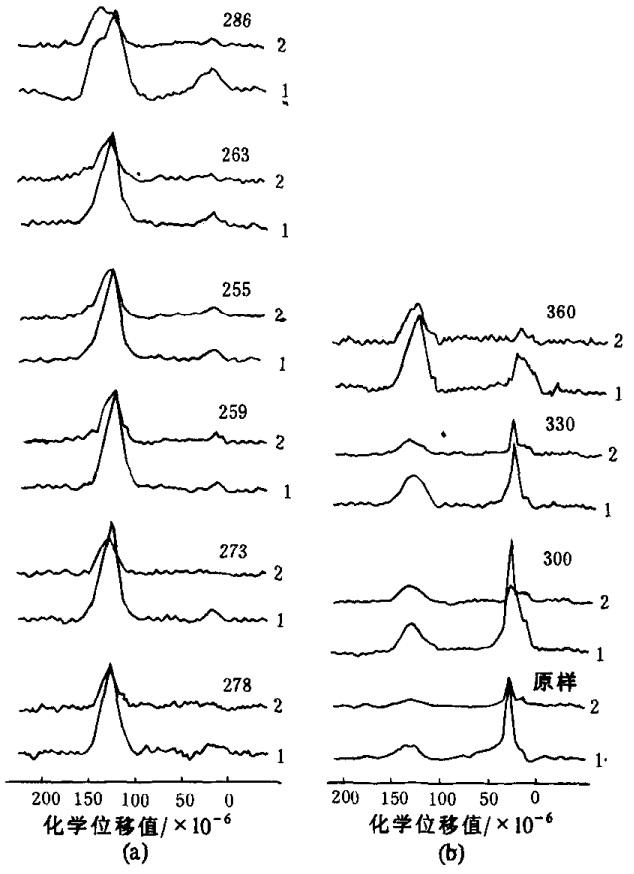


图 1　自然演化(a)和人工模拟(b)系列干酪根的 ^{13}C-NMR 谱

1—— ^{13}C CP/MAS+TOSS 谱，2—— ^{13}C CP/MAS+TOSS+DD 谱(τ=40 μs)

2　实验结果与讨论

2.1　不同结构碳的相对含量

干酪根中不同结构碳官能团化学位移的归属值[4～6]分别为：脂甲基和芳甲基(0 ～ 25)

$\times 10^{-6}$; 亚甲基、次甲基和季碳 (25 ~ 50) $\times 10^{-6}$; 氧接脂碳 (50 ~ 90) $\times 10^{-6}$; 带质子芳碳和桥头芳碳(环间桥接芳碳) (100~135) $\times 10^{-6}$; 烷基取代芳碳 (135~150) $\times 10^{-6}$; 氧接芳碳 (150 ~ 165) $\times 10^{-6}$; 羧基和羧基碳 $>165\times 10^{-6}$. 按上述化学位移区间进行模拟分峰解析(以 Gauss Lorentz 混合型多指数方程设置参数)即可求出不同结构碳的相对含量. 由于带质子芳碳和桥头芳碳化学位移范围重叠, 常规的核磁共振实验无法将两者区分开, 为此采用了偶极相移技术[7,8]进行处理, 其中带质子的碳信号衰减快, 可用Gauss 函数去拟合, 不带质子的碳信号衰减慢, 可用 Lorentz 函数去拟合, 偶极去相引起的碳信号变化遵循 Gauss 与 Lorentz 混合型的多指数方程:

$$I_{(\tau)}=I_f^0\cdot e^{(-\tau/T_f)}+I_s^0\cdot e^{(-\tau/T_s)}$$

$$=I_H^0\cdot e^{(-\tau/T_H)}+I_N^0\cdot e^{(-\tau/T_N)},$$

其中: $I_{(\tau)}$—— 偶极相移时间为 τ 时的信号强度, I_H^0—— $\tau=0$ 时带质子碳的信号强度, I_N^0—— $\tau=0$ 时不带质子碳的信号强度, T_H—— 带质子碳的衰减常数, T_N—— 不带质子碳的衰减常数.

做一系列不同偶极相移时间的测试, 用计算机按上式进行拟合即可求出带质子芳碳和不带质子芳碳的相对含量. 通过模拟分峰解析与偶极去相分析相结合, 已求得干酪根中不同结构碳的相对含量(表 2), 从而为计算芳碳率、芳氢率和芳核平均结构尺寸等结构参数提供可靠依据.

表 2 不同结构芳碳的相对含量[a)]

样号	f_a	$f_a^H+f_a^B$	f_a^s	f_a^o	f_a^H	f_a^N	f_a^B
286	0.68	0.50	0.16	0.02	0.37	0.31	0.13
263	0.87	0.69	0.16	0.02	0.41	0.46	0.28
255	0.86	0.69	0.16	0.01	0.40	0.46	0.29
259	0.89	0.72	0.15	0.02	0.41	0.48	0.31
273	0.92	0.82	0.09	0.01	0.46	0.46	0.36
278	0.96	0.90	0.06	0.00	0.38	0.58	0.52
原样	0.29	0.19	0.08	0.02	0.14	0.15	0.05
300	0.36	0.24	0.11	0.01	0.16	0.20	0.08
330	0.48	0.30	0.17	0.01	0.18	0.30	0.12
360	0.67	0.58	0.08	0.01	0.31	0.36	0.27

a) f_a—— 芳碳率, $f_a^H+f_a^B$—— 带质子芳碳率与桥头芳碳率, f_a^s—— 烷基取代芳碳率, f_a^o—— 氧接芳碳率, f_a^H—— 带质子芳碳率, f_a^N—— 不带质子芳碳率, f_a^B—— 桥头芳碳率

2.2 干酪根结构参数的计算

2.2.1 芳碳率 f_a

芳碳率是根据 ^{13}C CP/MAS+TOSS 谱上 (100 ~ 165) $\times 10^{-6}$ 段吸收强度积分与 (0 ~ 220) $\times 10^{-6}$ 段吸收强度积分的比率求得.

2.2.2 芳氢率 H_a

从芳核的结构可知芳碳中氢原子的个数与带质子芳碳的原子个数相等, 因此可用带质子芳碳占总碳的分数去表征芳氢率, 即

$$H_a\cdot H=C\cdot f_a^H.$$

H 和 C 分别表示氢原子和碳原子的个数，$H_a=(C/H)\cdot f_a^H$，C/H 为干酪根的碳和氢原子比.

2.2.3 芳核平均结构尺寸 x_b

芳核平均结构尺寸$x_b=f_a^B/f_a$[9]，所有样品的各种结构参数值列于表 3.

表 3　干酪根的结构参数值

样号	286	263	255	259	273	278	原样	300	330	360
f_a	0.68	0.87	0.86	0.89	0.92	0.96	0.29	0.36	0.48	0.67
H_a	0.46	0.73	0.59	0.68	0.90	0.94	0.09	0.11	0.14	0.43
x_b	0.19	0.32	0.34	0.35	0.39	0.54	0.17	0.22	0.25	0.40

2.3 结构参数的演化特征及其与镜质体反射率的关系

2.3.1 芳碳率和芳氢率与镜质体反射率的关系

随着热演化程度的增高，自然演化系列和人工热模拟系列干酪根的芳碳率值均呈现增大的趋势(图 2(a))，但 f_a 与 R_o 间并非呈线性关系，不同演化阶段 f_a 增大的速率不同，这与干酪根的热降解过程有关. 另外不同类型的干酪根即使处于同一演化程度，其芳香度亦不同，各类型干酪根的 f_a 与 R_o 间的关系要用不同的多项式方程去拟合.

芳氢率与镜质体反射率间总体趋势呈正相关关系(图 2(b)). 芳氢碳含量在热演化过程中受控于两个因素，一是由于芳核上 β 键的不断断裂使带质子的芳碳含量增多，对应的芳碳氢亦增多；另一方面是由于芳核的不断缩聚使芳碳氢含量减少，实验的结果证实在成熟阶段(大量生油期，$R_o<1.2\%$)前者的影响程度明显大于后者，导致芳氢率急剧增大(263 号样品)，而高过熟阶段，后者的作用增大. 由于不同演化阶段两种作用的影响程度不同，并且与干酪根原始的性质(如脂碳、芳碳的相对含量，即类型等)有关，因此芳氢率表现出如图2所示的变化特征.

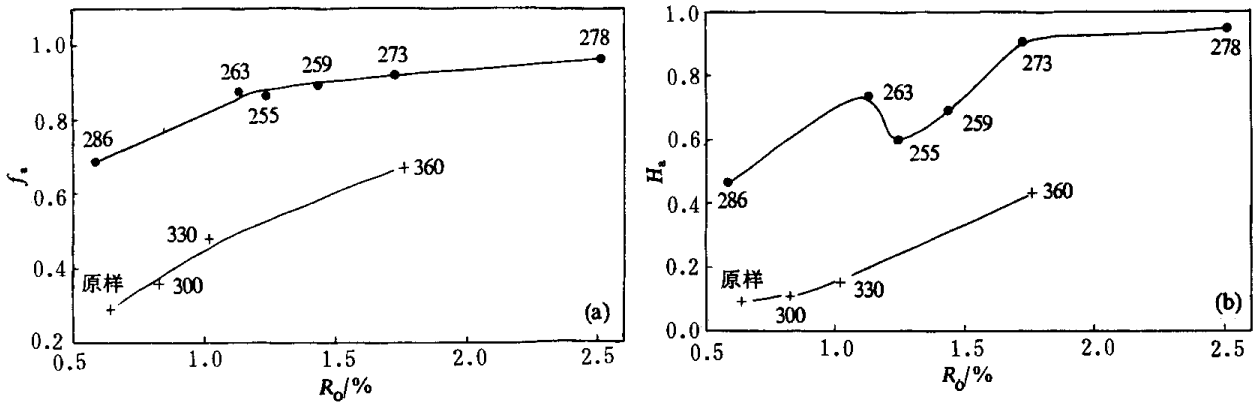


图 2　芳碳率、芳氢率与镜质体反射率的关系

2.3.2 芳核平均结构尺寸与镜质体反射率的关系

芳核平均结构尺寸与镜质体反射率间呈极好的正相关关系(图 3)，可用一线性方程进行拟合:

$$R_o=-0.3194+5.0262\cdot x_b,$$

$$r=0.9860,\ SD=0.1048.$$

无论 I 型(人工模拟系列)或 II ～ III 型(自然演化系列)干酪根，其芳核平均结构尺寸 x_b 与 R_o 间均可用同一线性方程进行拟合，且相关系数大；另外分析的 10 个样品 R_o 值展布范围

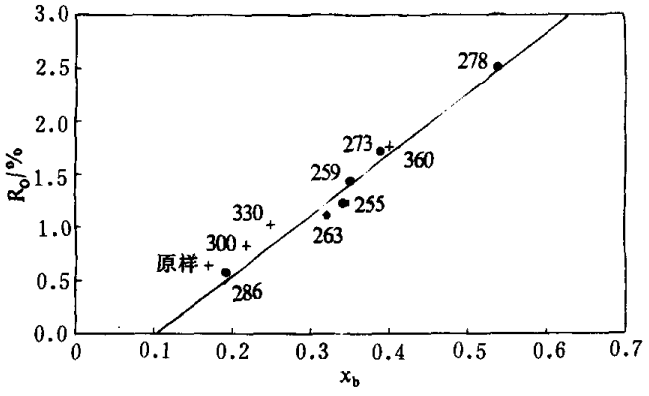


图3 芳核平均结构尺寸与镜质体反射率的关系

宽，为0.58% ～ 2.51%，包括了低熟至过熟各个阶段，所以作者认为首次提出的热演化指标 x_b 是个有效的指标，其值变化范围大(本文所研究的演化范围内，x_b 值变化于0.17 ～ 0.54)，不受有机质类型的影响，且适用范围广，与广泛应用的热演化指标 R_o 间有良好的对应关系.

3 结论

应用高场固体 ^{13}C-NMR 技术对干酪根各种结构参数的分析结果表明，芳核平均结构尺寸是一项值得推荐的热演化指标，具有以下优点：(1)其值本身变化范围大，在所研究的演化范围(R_o：0.58% ～ 2.51%) 内，x_b 值从 0.17 增至 0.54，因此缩小了测试工作带来的误差；(2)不受母质类型(两个演化系列包括 I,II 和 III 型干酪根)的影响；(3)与广泛应用的可信度较高的镜质体反射率间有良好的对应关系.

参 考 文 献

1 郝石生. 碳酸盐岩油气形成与分布. 北京：石油工业出版社，1989

2 范 璞. 塔里木盆地石油地球化学. 北京：科学出版社，1991

3 Slichter C P. Principles of Magnatic Resonance. New York: Springer Verlag, 1983

4 Boucher R J. Molecular characteristics of kerogen from the kimmeridge clay formation by mild selective chemical degradation and solid state ^{13}C-NMR. Org Geochem, 1990, 16(4-6): 951～958

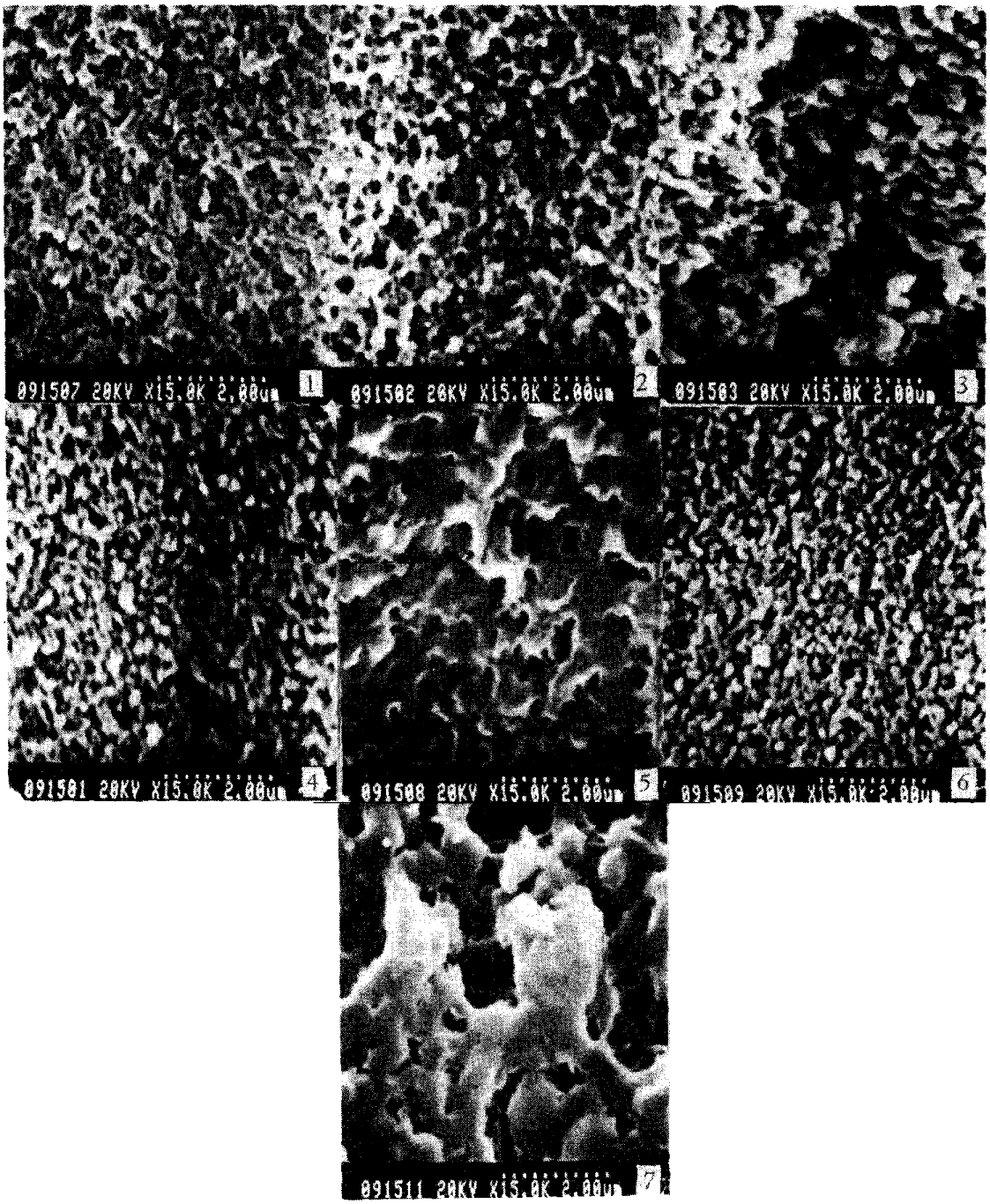
5 Wilson M A. NMR Techniques and Application in Geochemistry and Soil Chemistry. Oxford: Pergamon, 1987

6 Trewhella M J, Lain J F. Structure of green river oil shale kerogen determination using solid state ^{13}C n m r. Fuel, 1986, 65(4): 541～545

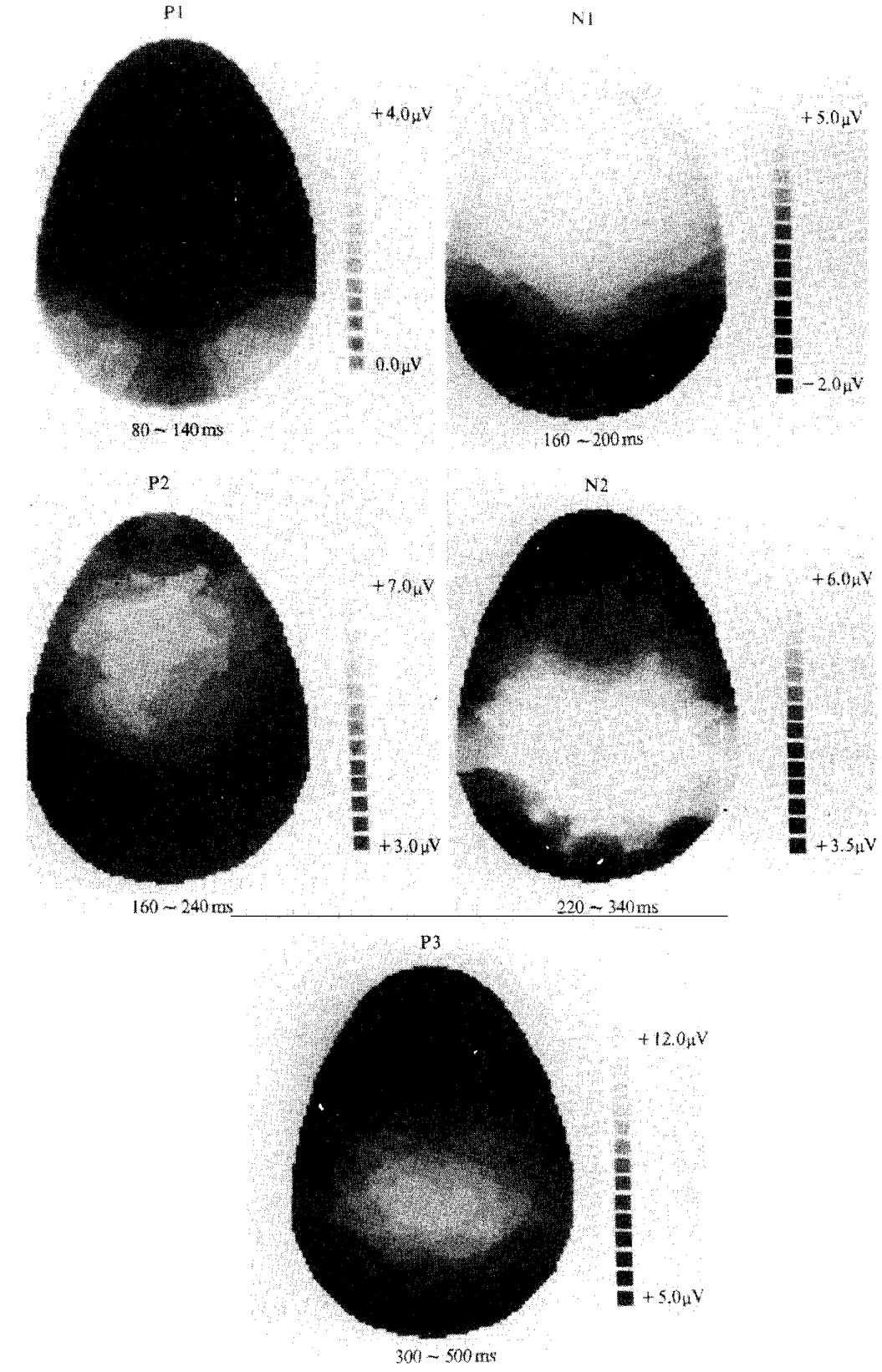
7 Theriault Y, Axelson D E. Solid state ^{13}C NMR dipolar dephasing study of canadian coals. Fuel, 1988, 67(1): 62～66

8 Hatcher P G. Chemical structure studies of natural lignin by dipolar dephasing solid-state nuclear magnetic resonance. Org Geochim, 1987, 11(1): 31～39

9 Solum M S, Ronald J P. ^{13}C solid- state NMR of argonne premium coals. Energy and Fuels, 1989, 3(2): 187～193



1. GTD(10, 10, 50, 0); 2. GTD(10, 10, 25, 25); 3. GTD(10, 10, 0, 50); 4. GTD(15, 15, 25, 25); 5. GTD(2.5, 2.5, 25, 25); 6. GTD(0, 20, 25, 25); 7. GTD(20, 0, 25, 25)



辨别小字母且大、小字母一致时 ERP 各成分的地形图