

塔里木盆地和唐山地区寒武—奥陶系 碳酸盐岩差热—色谱热解气态烃特征^①

李景贵 范 璞 崔明中 李振西 张柏生 张 谦 王有孝

(中国科学院兰州地质研究所, 兰州 730000)

提 要 塔里木盆地和唐山地区寒武—奥陶系碳酸盐岩在差热—色谱 550℃ 左右至 700℃ 范围内热解气态烃以乙烷气体占优势, 可能主要反映在此高温度点范围晶包有机质热解气态烃的加入。塔里木盆地和唐山地区寒武—奥陶系碳酸盐岩在 700℃ 高温度点热解生烃尚未结束, 仍具有一定的生烃潜能, 反映碳酸盐岩有机质成熟的滞后现象。差热—色谱资料还表明塔里木盆地寒武—奥陶系比唐山地区寒武—奥陶系碳酸盐岩具有较高的热演化程度。本文对研究我国高、过成熟阶段碳酸盐岩有机质生烃机理和指导碳酸盐岩地区油气勘探具有一定意义。

关键词 差热—色谱 碳酸盐岩 晶包有机质 生烃潜能 成熟度

第一作者简介 李景贵 男 54 岁 研究员 有机地球化学

差热—色谱联用仪属热解分析系列设备。它可以从不同种类的地质样品中获得许多有用的信息。如样品在不同温度点的受热过程中产生的气体组成和气体总量的变化, 可为判识样品的成熟度、母质类型和油气生成潜力提供依据。

1 样品和实验

1.1 样品

在塔里木盆地采集寒武—奥陶系碳酸盐岩岩心样品 7 个, 露头样品 1 个(表 1)。为了进行对比, 还采集了下古生界泥岩岩心样品 3 个; 在唐山地区采集寒武—奥陶系灰岩露头样品 8 个(表 2)。

表 1 塔里木盆地寒武—奥陶系灰岩地质及其 Rock-Eval 资料

Table 1 Geological and Rock-Eval data of Cambrian-Ordovician carbonate rock samples of Tarim Basin

样品号	井号	井段 (m)	层位	岩性	有机碳 (%)	最高 热解温度 Tmax (°C)	可溶烃 S ₁ (mg/g)	热解烃 S ₂ (mg/g)	有机 CO ₂ S ₃ (mg/g)	产油潜率 S ₁ + S ₂ (mg/g)	产率 指数 PI
21	解放 127	5492~5499	O	含沥青灰色灰岩	0.08	432	0.11	0.10	0.04	0.21	0.52
12	英买 2	6117~6124	O	灰褐色泥晶灰岩	0.04	492	0.03	0.02	0.25	0.05	0.60
10	轮南 46	5588~5600	O	灰黑色灰岩	0.12	433	0.04	0.03	0.58	0.07	0.57
9	轮南 46	6152~6169	O	灰岩	0.12	433	0.08	0.06	0.21	0.14	0.57
8	轮南 16	5617~5623	O	浅灰色灰岩	0.08	434	0.09	0.07	0.29	0.16	0.56
2	塔中 1	3585~3593	O	浅灰色灰岩	0.07	430	0.02	0.03	0.29	0.05	0.40
24	建化厂	露 头	Є ₃ -O ₁	灰色灰岩	0.03	464	0.02	0.02	0.11	0.04	0.50
1	塔中 1	5074~5079	Є	浅灰色灰岩	0.04	490	0.01	0.01	0.21	0.02	0.50

① 本文系 85-101-01-04 课题部分研究成果

收稿日期: 1997-03-24

表2 唐山地区寒武—奥陶系灰岩样品地质及其 Rock-Eval 资料

Table 2 Geological and Rock-Eval data of Cambrian-Ordovician carbonate rock samples of Tangshan District

样品号	层位	岩性	有机碳 (%)	最高热解温度 Tmax (°C)	可溶烃 S ₁ (mg/g)	热解烃 S ₂ (mg/g)	有机 CO ₂ S ₃ (mg/g)	产油潜率 S ₁ + S ₂ (mg/g)	产率指数 PI
93-H-1	O ₂ S _m 中上部	黑灰色灰岩	0.23	446	0.06	0.17	0.14	0.23	0.26
93-X-1	O ₂ S _m 下部	黑灰色灰岩	0.15	444	0.06	0.15	0.17	0.21	0.29
93-X-3	O ₂ X _m 下部	浅灰褐色灰岩	0.11	437	0.04	0.07	0.12	0.11	0.36
93-ch-3	O ₂ X _m 下部	灰褐色灰岩	0.08	435	0.05	0.05	0.16	0.10	0.50
93-Q-2	O ₁ L	泥质灰岩	0.12	439	0.02	0.05	0.12	0.07	0.29
93-Q-1	O ₁ Y	灰黑色灰岩	0.13	444	0.03	0.07	0.12	0.10	0.30
93-Q-4	Є ₂	灰色厚层状灰岩	0.18	440	0.05	0.08	0.15	0.13	0.38
93-D-2	Є ₁ (府)	褐灰色豹皮灰岩	0.17	444	0.07	0.24	0.11	0.31	0.23

1.2 实验

样品粉碎至 100 目,后分别进行 Rock-Eval 和差热—色谱联用仪分析。差热分析仪为日本理学产品,联用色谱仪为日立 663 型。分析样品量为 60~90mg;差热炉温从室温升至 1000°C,升温速率为

20°C/分;升温释放的烃气体由高纯氮气带入气体采集器,氮气流速为 20ml/分;采集管体积 2ml 与载气分离;升温过程中可以采集 11 个温度点的气体,并自动进行气相色谱分析。色谱柱填料为 GDX-501,柱长 4 米,内径 3mm,鉴定器为氢火焰离子鉴

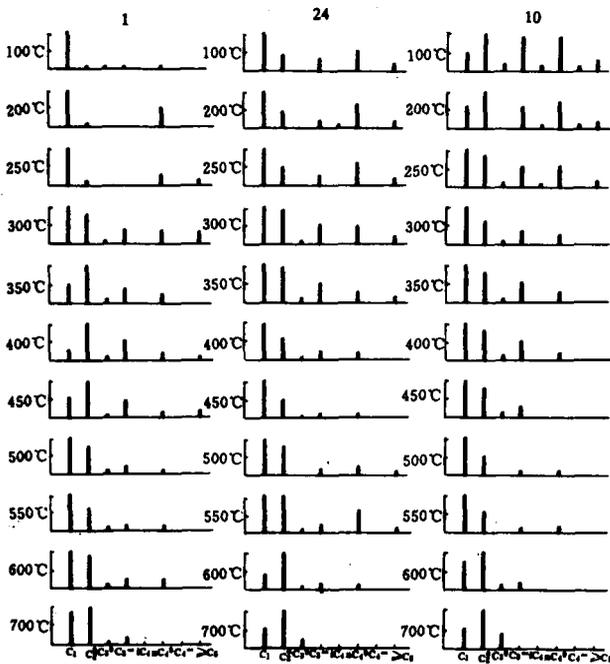


图1 塔里木盆地寒武—奥陶系灰岩差热—色谱气体组成相对丰度图

Fig.1 Relative abundances of pyrolytic gaseous hydrocarbon compositions of Cambrian-Ordovician Limestones of Tarim Basin, determined by Differential Thermal-Gas chromatography

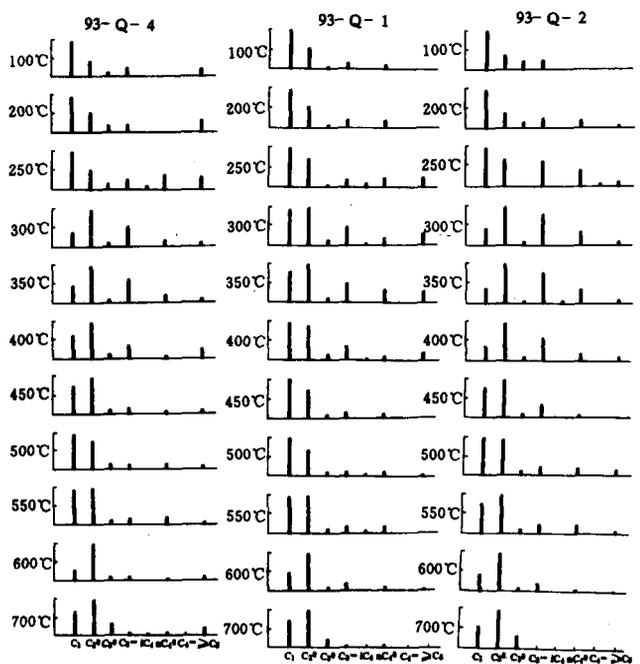


图2 唐山地区寒武—奥陶系灰岩差热—色谱热解气体组成相对丰度图

Fig.2 Relative abundances of pyrolytic gaseous hydrocarbon compositions of Cambrian-Ordovician Limestones of Tangshan District

定器,色谱峰用标样确定。

2 结果和讨论

2.1 差热-色谱气态烃组成变化特征

塔里木盆地和唐山地区寒武-奥陶系碳酸盐岩烃源岩的差热-色谱气态烃组成变化不同于塔里木盆地地下古生界泥岩以及陆源有机质地质样品。塔里木盆地和唐山地区碳酸盐岩样品具有独特的差热-色谱气态烃组成特征。它们共同的特征是在 550℃ 左右至 700℃ 高温点范围内气态烃均以乙烷占优势(图 1, 图 2)。Rock-Eval 分析指出绝大多数塔里木盆地和唐山地区寒武-奥陶系碳酸盐岩样品 S₂ 热解烃为双峰或多峰,表明除干酪根热解烃外还存在晶包有机质热解烃。塔里木盆地和唐山地区碳酸盐岩样品在 550℃ 至 700℃ 高温点范围以乙烷气体占优势的组成特征可能主要反映出从碳酸盐岩晶包有机质释放的热解气态烃的加入。因为在此高温点范围刚刚从包体破裂释放的气态和液态烃不

可能在差热-色谱开口、瞬间热解条件下大部分被裂解成甲烷气,结果导致了以乙烷气体为主峰的现象。

相反,塔里木盆地地下古生界泥岩样品在 500℃ ~600℃ 温度点范围内气体组成是以甲烷气体占优势的(图 3)。Rock-Eval 分析指出这些样品的热解烃(S₂)均为单峰,表明只存在干酪根热解烃。在 500℃ ~600℃ 高温点范围,泥岩样品干酪根释放的乙烷以上热解重质气态烃发生了裂解,结果在此高温点范围出现了以甲烷气体为主峰的现象;另外据王有孝^①分析的腐殖型干酪根(准噶尔盆地西参二井下第三系黑色泥岩,三工河侏罗系黑色泥岩,二叠系夏 14 井和拐 148 井黑色泥岩)(图 4)和煤(准噶尔盆地乌-8 褐煤, R_o 为 0.36%;河南哈尔交煤矿哈-1 贫煤, R_o 为 2.32%)的差热-色谱气体组成(沈平等, 1986)^[1]表明和塔里木盆地地下古生界泥岩样品是类似的,即在 500℃ ~600℃ 范围内也均以甲烷气体占优势,也是因为干酪根中乙烷以上重质热解气态烃发生裂解的结果。

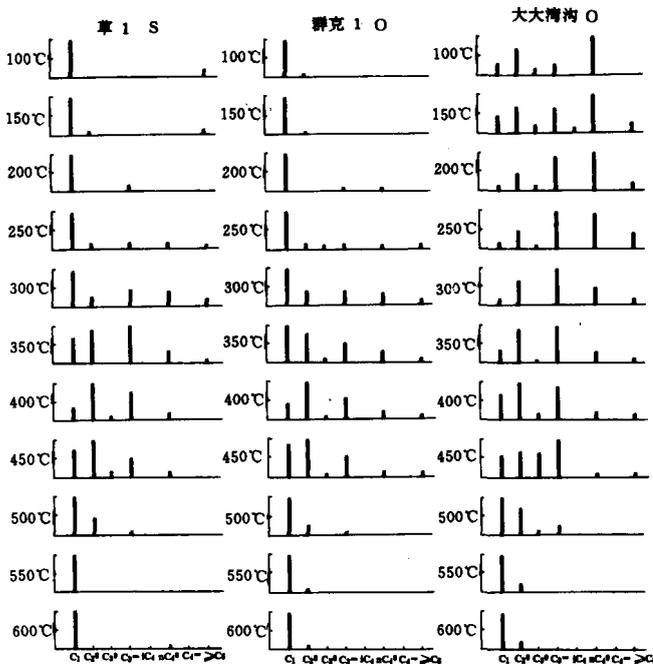


图 3 塔里木盆地地下古生界泥岩样品差热-色谱热解气体组成相对丰度图

Fig.3 Relative abundances of pyrolytic gaseous hydrocarbon compositions of Lower Paleozoic mudstones of Tarim Basin

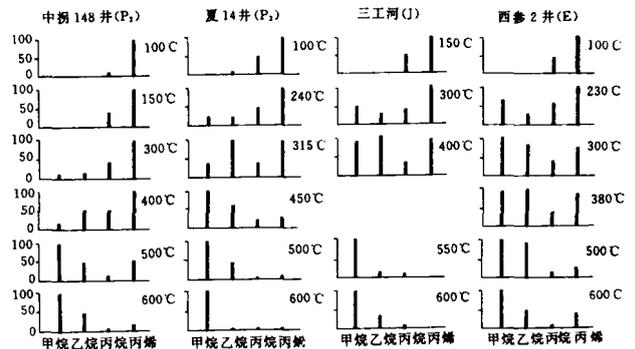


图 4 准噶尔盆地不同时代陆源干酪根差热-色谱热解气体组成相对丰度图(据王有孝, 1985)

Fig.4 Relative abundances of pyrolytic gaseous hydrocarbon compositions of the terrestrial kerogens of different ages of Zhungeer Basin (Wang Youxiao, 1985)

2.2 差热-色谱气态烃总量变化特征

图 5 是塔里木盆地和唐山地区寒武-奥陶系代表性碳酸盐岩样品差热-色谱 100℃ ~700℃ 11 个

① 准噶尔盆地油气形成演化及生油潜能的评价, 中科院兰州地质所, 1985。

温度点释放出的气体烃总量相对变化图。从该图可以看出,在 300℃(塔里木)或 250℃(唐山)以前释放出的气态烃总量都是很低的。塔里木盆地样品从 350℃开始大量生烃,唐山地区样品从 300℃开始大量生烃,说明唐山地区样品成熟度相对较低。在 700℃时,塔里木盆地和唐山地区奥陶系灰岩释放出的气体烃总量仍占最大生烃温度点气体总量的 26%至 50%左右。塔里木盆地和唐山地区四个寒武系灰岩样品在 700℃释放出的气体烃总量仍占最

大生烃温度点气体总量的 31%以上。可见,在 700℃高温情况下,虽然生烃处下降阶段,但尚未枯竭,仍具有一定的生烃潜能。刘宝泉^[2]用热解—气相色谱研究华北地区中、上古界碳酸盐岩和页岩生油潜力时发现成熟度较高(沥青反射率为 1.07%, T_{max} 为 439℃)的中元古界蓟县系铁岭组灰岩的产烃量在 750℃达最大值(371mg(烃)/g·碳),说明较高成熟的碳酸盐岩在更高的热解温度下仍具有生烃潜能。

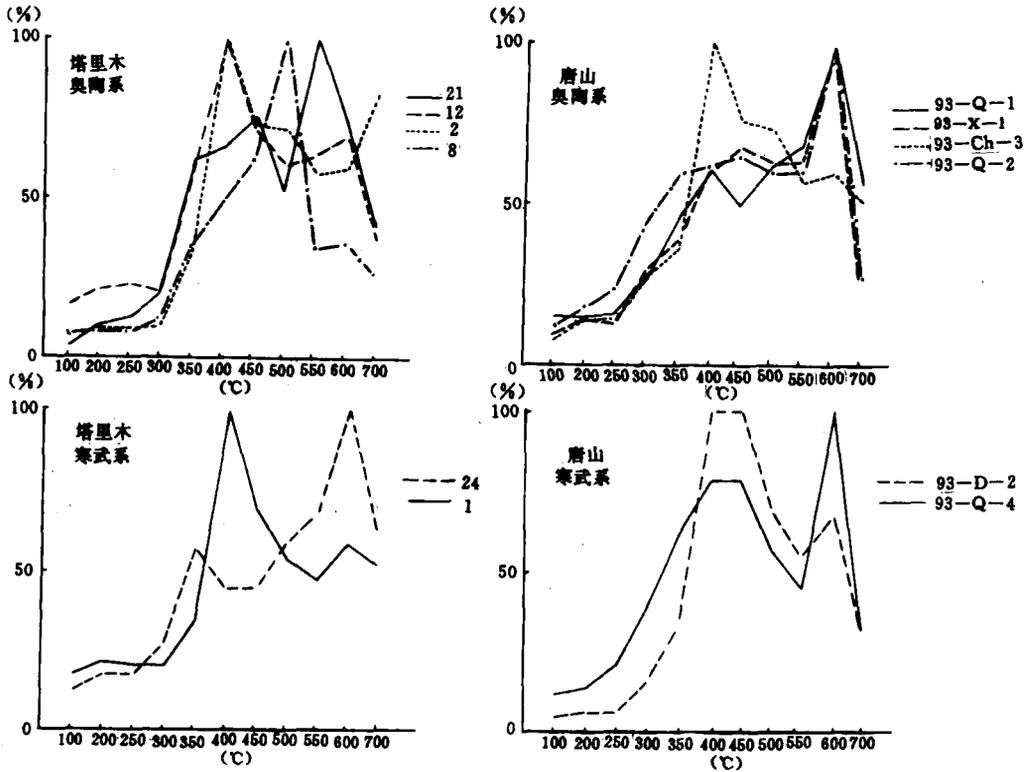


图 5 塔里木盆地和唐山地区寒武—奥陶系灰岩差热—色谱各温度点热解气体总量相对变化图

Fig. 5 Relative changes of total amounts of pyrolytic gaseous hydrocarbons at different temperature points of Cambrian - Ordovician Limestones from Tarim Basin and Tangshan District

为了进行对比,我们绘制了上述这两个煤样的差热—色谱不同温度点气体总量相对变化图(图 6)。从该图可以看出无论是过成熟的贫煤($R_o = 2.32\%$)还是不成熟的褐煤($R_o = 0.36\%$)在 700℃时热解生烃都以结束,气体总量变化曲线末端是闭合的。而塔里木盆地和唐山地区碳酸盐岩样品该曲线末端是开口的(图 5)。据王有孝对上述准噶尔盆地不同成熟度的腐殖型干酪根样品的差热—色谱分析指出它们在 700℃时热解生烃也都全部结束(图 4)。如果画出它们各温度点气体总量变化曲线,末端也

是闭合的。

通过以上不同母质类型和成熟度各异的样品差热—色谱气体总量对比研究,结果发现具腐泥型母质的碳酸盐岩有机质热解生烃的结束温度要高于具腐殖型母质的地质样品(泥岩、煤)。塔里木盆地和唐山地区寒武—奥陶系碳酸盐岩样品在 700℃高温情况下热解生烃尚未结束,仍具有一定的生烃潜能,反映出碳酸盐岩有机质成熟的滞后现象。同时也说明除干酪根对生烃的主要贡献外,在成熟度较高的碳酸盐岩中晶包有机质对晚期生烃的重要贡献。

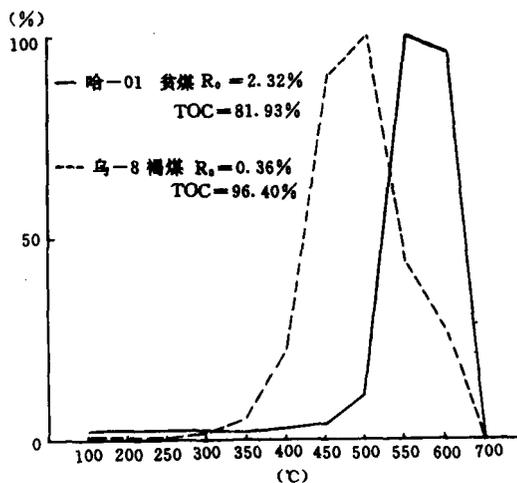


图6 河南哈尔交煤矿(哈-1)和准噶尔盆地(乌-8)两煤样差热-色谱各温度点热解气体总量相对变化图(据沈平等资料(1986)绘制)

Fig.6 Relative changes of total amounts of pyrolytic gaseous hydrocarbons at different temperature points of two coal samples (Ha-1, from Haerjiao coal mine of Henan Province; Wu-8, from Zhungeer Basin)

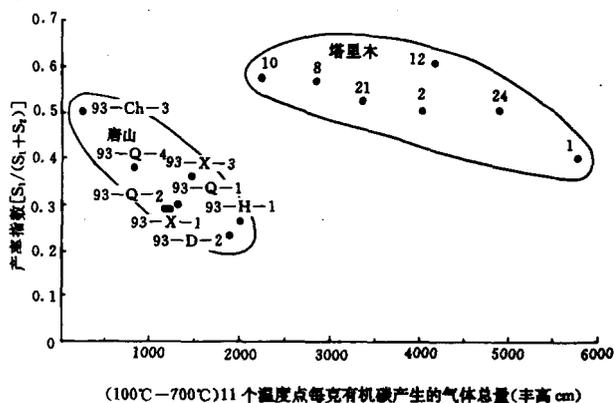


图7 塔里木和唐山寒武-奥陶系灰岩产率指数和差热-色谱100°C~700°C 11个温度点每克有机碳产生的气体总量(丰高 cm)关系图

Fig.7 Relationship between transformation ratios $[S_1/(S_1 + S_2)]$ from Rock-Eval and total gas amounts produced from per gram organic carbon during eleven pyrolytic temperature points from 100°C to 700°C of Cambrian-Ordovician Limestones of Tarim Basin and Tangshan District

用 Rock-Eval 的转化率 $[S_1/(S_1 + S_2)]$ 和差热-色谱 100°C~700°C 每克有机碳产生的气体总量(丰高(cm))做图(图7)结果发现塔里木盆地寒武-奥陶系碳酸盐岩样品均位于右上角高值部分,而唐山地区样品均位于左下角低值部分。表明塔里木盆地样品有机质转化程度高,其成熟度要比唐山地区样品高,这与两地区古生代以来的地质发展史是吻合的(华北地台中奥陶系后整体抬升,发生沉积间断,缺失上奥陶系、志留系、泥盆系和下石炭系沉积;塔里木盆地古生代基本为连续沉积,沉积了巨厚的碳酸盐岩和碎屑岩建造)。

3 结 语

(1)塔里木盆地和唐山地区寒武-奥陶系碳酸盐岩烃源岩在差热-色谱 550°C~700°C 高温点范围内气体组成以乙烷气体占优势,可能主要反映从碳酸盐岩包体中释放的晶包有机质热解气态烃的加入。

(2)塔里木和唐山寒武-奥陶系碳酸盐岩烃源岩样品的差热-色谱气体总量变化表明在 700°C 高温情况下仍具有一定的生烃潜力,反映出碳酸盐岩有机质成熟的滞后现象。同时再一次表明除干酪根外,碳酸盐岩中晶包有机质对晚期成烃的贡献。

(3)差热-色谱资料表明,塔里木盆地寒武-奥陶系碳酸盐岩样品比唐山地区寒武-奥陶系样品具有更高的热演化程度。这与两地区古生代以来地质发展史相一致。

参 考 文 献

- [1] 沈平,王有孝,耿桂元,罗大恒. 煤化作用和成烃机制. 中国科学院兰州地质所生物、气体地球化学开放实验室年报,兰州:甘肃科学技术出版社,1986,137~150。
- [2] 刘宝泉. 用热解-气相色谱法研究中、上元古界生油岩的产烃量及热解产物. 第四届全国有机地化会议论文集,中国地质大学出版社,1990,140~147。

Characteristics of Pyrolytic Gaseous Hydrocarbons of Cambrian – Ordovician Carbonate Rocks of Tarim Basin and Tangshan District, Determined by Differential Thermal – Gas Chromatography

*Li Jinggui Fan Pu Cui Mingzhong Li Zhenxi
Zhang Baisheng Zhang Qian and Wang Youxiao*

(Lanzhou Institute of Geology, Academia Sinica, Lanzhou 730000)

Abstract

The Differential Thermal – Gas Chromatography is a kind of pyrolytic analytic equipments which can obtain a lot of usefull information on maturity, types of source materials and potential of gas and petroleum generation from different kinds of geological samples by means of changes of pyrolytic gas compositions and total gas amounts produced during heating processes at different temperature points.

In Cambrian – Ordovician carbonate rocks of Tarim Basin and Tangshan district, ethanes are the major peaks in pyrolytic gaseous hydrocarbons from 550°C or so to 700°C temperature point range, whereas in Palaeozoic mudstones of Tarim Basin, terrestrial kerogens of different periods (Permian, Jurrassic and Tertiary) of Zhungeer Basin, and two terrestrial coals with different ranks ($R_o = 0.36\%$, 2.32% respectively), methanes are the major peaks from 500°C to 600°C range. The difference in the pyrolytic gaseous hydrocarbon compositions between carbonate rocks and other geological samples mentioned above is mainly caused by contributions of enclosed organic matter to pyrolytic gaseous hydrocarbons of carbonate rocks.

By means of comparison with total gas amounts at different temperature points of the terrestrial kerogens of Zhungeer Basin, and coals, it is found that the Cambrian – Ordovician carbonate source rocks still have certain hydrocarbon generation potential at 700°C high temperature point, again showing contributions of enclosed organic matter in carbonate rocks to hydrocarbon generation at late stage.

By means of comparison between transformation ratios ($S_1/(S_1 + S_2)$) from Rock – Eval and total gas amounts produced from per gram organic carbon during eleven temperature points from 100°C to 700°C, the Cambrian – Ordovician carbonate rocks of Tarim Basin have higher maturity than those of Tangshan district, which is consistent with geological history of the two districts during Early Palaeozoic Era.