

应用固体¹³C NMR 技术研究碳酸盐烃源岩的生烃潜力和热演化程度

王兆云^{*} 程克明

(石油勘探开发科学研究院 北京)

摘要 应用固体¹³C 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了研究,结果表明干酪根结构中的脂碳是油气的主要贡献者;剖析了油、气潜力碳在不同演化阶段的变化特征。对芳碳率、芳氢率、芳核平均结构尺寸等参数的分析表明,后者是最有效的热演化衡量标尺,并建立了芳核平均结构尺寸与镜质体反射率的关系。

主题词 固体¹³C NMR 芳核平均结构尺寸 生烃潜力 热演化指标

1 引言

磁共振技术是研究物质结构的最有效方法之一,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,因此笔者就想从干酪根的化学组成和结构入手,通过固体¹³C NMR 实验测试不同类型、不同演化程度干酪根的各种结构参数,用其去表征干酪根的生烃潜力、研究干酪根的热降解生烃过程和机理,并评价烃源岩的热演化程度。

2 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,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。样品的地化特征见表 1。

实验是在 Bruker MSL 400 核磁共振谱仪上完成的。照射¹H 和¹³C 核的射频场强均为 64kHz,转子工作转速 4kHz,交叉极化接触时间 1ms,重复延迟 3s,数据采集 1k 点,补零至 8k 点^[1],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。

3 干酪根结构参数的计算

3.1 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^[2~4]分别为:脂甲基、芳甲基 $(0\sim 25)\times 10^{-6}$;亚甲基、次甲基、季碳 $(25\sim 50)\times 10^{-6}$;氧接脂碳 $(50\sim 90)\times 10^{-6}$;带质子芳碳、桥头芳碳(环间桥接芳碳) $(100\sim 135)\times 10^{-6}$;烷基取代芳碳 $(135\sim 150)\times 10^{-6}$;氧接芳碳 $(150\sim 165)\times 10^{-6}$;羧基、羰基碳 $>165\times 10^{-6}$ 。按上述化学位移区

* 王兆云,1994 年于中科院兰州地质研究所博士毕业,现在石油勘探开发科学研究院工作。通讯处:北京学院路 910 信箱。邮政编码:100083。

表1 样品基础地化特征

Table 1 The geochemical characteristics of samples

样号	286	263	255	259	273	278
$R_o(\%)$	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
碳酸盐(%)	81.94	25.07	69.39	84.72	93.21	89.30
$T_{max}(^{\circ}C)$	436	454	454	477	582	494
$S_1(mg/g)$	0.05	0.17	0.14	0.18	0.27	0.15
$S_2(mg/g)$	0.17	0.31	0.13	0.32	0.25	0.05
$I_H(mg/g)$	40	24	21	21	18	13
$I_O(mg/g)$	47	19	56	16	20	23
CP/COT	4.25	3.14	3.61	2.77	3.15	4.09
H/C 原子比(干酪根)	0.805	0.560	0.683	0.607	0.509	0.406
O/C 原子比(干酪根)	0.131	0.056	0.061	0.043	0.034	0.052
类型	I	II	II	II	II	II

样号	原样	300 $^{\circ}C$	330 $^{\circ}C$	360 $^{\circ}C$
$R_o(\%)$	0.64	0.83	1.02	1.76
有机碳(%)	4.75			
碳酸盐(%)	46.23			
H/C 原子比(干酪根)	1.493	1.445	1.275	0.720
O/C 原子比(干酪根)	0.054	0.040	0.044	0.060
类型	I	I	I	I

间进行模拟分峰解析(以高斯洛伦兹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^[5~6]进行处理,其中带质子的碳信号衰减快,可用Gause函数去拟合,不带质子的碳信号衰减慢,可用Lorentz函数去拟合,偶极去相引进的碳信号变化遵循Gause与Lorentz混合型的多指数方程

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

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

式中 $I_{(\tau)}$ ——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、芳核平均结构尺寸等结构参数提供了可靠依据。

3.2 干酪根结构参数的计算

(1) 芳碳率 f_a 和脂碳率 f_{a1} 芳碳率是根

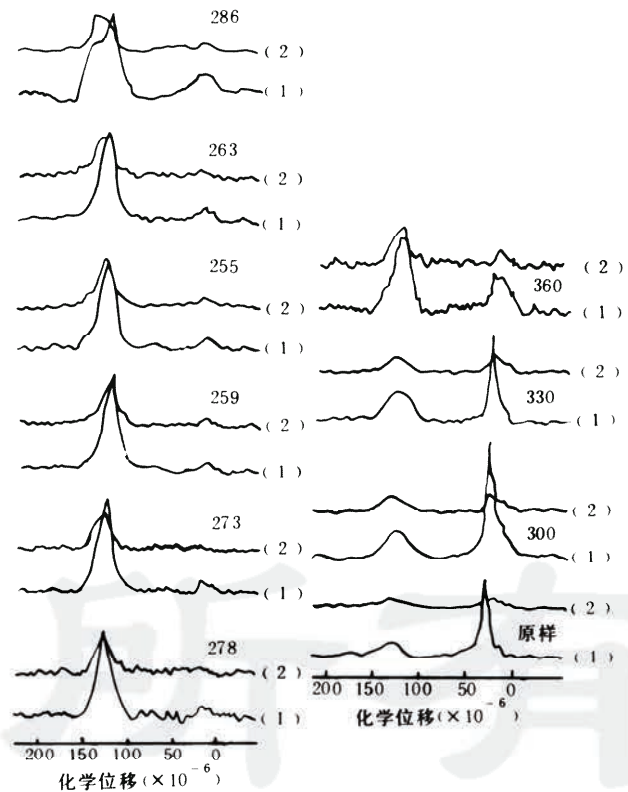


图1 自然演化系列(左)和人工模拟系列(右)干酪根的 ^{13}C NMR谱
 (1)— ^{13}C CP/MAS+TOSS谱
 (2)— ^{13}C CP/MAS+TOSS+DD谱($\tau=40\mu s$)

Fig. 1 ^{13}C NMR spectra of natural evolution series(left)and artificial simulation series(right)samples

表2 干酪根中不同结构碳的相对含量

Table 2 The relative content of different structure carbon of kerogen

样号	f_a	$f_a^H + f_a^B$	f_a^S	f_a^O	f_a^H	f_a^S	f_a^B	f_{a1}	f_{a1}^S	f_{a1}^H	f_{a1}^B	f_{a1}^O	f_{a1}^*	f_{a1}^I
286	0.68	0.50	0.16	0.02	0.37	0.31	0.13	0.32	0.12			0.15		0.05
263	0.87	0.69	0.16	0.02	0.41	0.46	0.28	0.13	0.07			0.06		/
255	0.86	0.69	0.16	0.01	0.40	0.46	0.29	0.14	0.09			0.05		/
259	0.89	0.72	0.15	0.02	0.41	0.48	0.31	0.11	0.07			0.04		/
273	0.92	0.82	0.09	0.01	0.46	0.46	0.36	0.08	0.07			0.04		/
278	0.96	0.90	0.06	0.00	0.38	0.58	0.52	0.04	0.03			0.01		/
原样	0.29	0.19	0.08	0.02	0.14	0.15	0.05	0.71	0.14	0.16	0.27	0.10	0.10	0.04
300	0.36	0.24	0.11	0.01	0.16	0.20	0.08	0.64	0.14	0.16	0.24	0.08	0.08	0.02
330	0.48	0.30	0.17	0.01	0.18	0.30	0.12	0.52	0.13	0.16	0.21	0.21	0.08	0.02
360	0.67	0.58	0.08	0.01	0.31	0.36	0.27	0.33	0.09	0.17	0.07	0.07		/

f_a —芳碳率; $f_a^H + f_a^B$ —带质子芳碳与桥头芳碳; f_a^S —烷基取代芳碳; f_a^O —氧接芳碳; f_a^H —带质子芳碳; f_a^S —不带质子芳碳;
 f_a^B —桥头芳碳; f_{a1} —脂碳率; f_{a1}^S —脂甲基; f_{a1}^H —芳甲基; f_{a1}^B —亚甲基; f_{a1}^O —一次甲基、季碳; f_{a1}^I —氧接脂碳

据¹³C CP/MAS+TOSS 谱上(100~165)×10⁻⁶段吸收强度积分与(0~220)×10⁻⁶段吸收强度积分的比率求得。脂碳率是通过1- f_a 的算式求得。

(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。

表3 干酪根的结构参数值

Table 3 The structural parameter values of kerogen

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
f_{a1}	0.32	0.13	0.14	0.11	0.08	0.04	0.71	0.64	0.52	0.33
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

即

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

H, 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、氢原子比。

(3) 芳核平均结构尺寸 X_b 。芳核平均结构尺寸 $X_b = f_a^B / f_a^{[7]}$

所有样品的各种结构参数值列于表3。

4 干酪根的生烃潜力和热降解生烃机制

4.1 干酪根结构中的脂碳是油气的主要贡献者

图2中左图是热模拟系列不同温阶干酪根¹³C NMR(CP/MAS+TOSS)波谱未进行归一化的谱图;右图系原样与每一温阶样品的差谱。差谱图的形状特征反映了在热演化过程中,芳碳含量几乎没有发生变化,而脂碳含量降低,且脂碳的减少量随演化程度的增高而增大。这意味着干酪根热降解生烃主要是脂碳的贡献,而芳碳含量在干酪根热降解过程中几乎不发生变化并保留在残碳中。

许多学者在研究其它类型的烃源岩时也得到了类似的结论,如Miknis、Wilson 分别对美国绿河油页岩、澳大利亚 Rundle 油页岩的研究,秦匡宗等对抚顺油页岩的研究,他们对此的解释是热降解时从干酪根结构中逸出的芳碳数与脂碳芳构化形成且留在残余物中的芳碳数恰好相等。Witte 等对德国北部自然演化系列(R_o 为 0.48%~1.45%)Toarcian 页岩干酪根的研究,亦证实脂碳是油气的主要贡献者。基于脂碳生烃理论,我们对干酪根的脂碳部分进行了生烃过程及机理的详细讨论。

如表2所示,当热演化程度不断增高时,无论是自然演化系列或人工热模拟系列样品,位于高场区(0~25)×10⁻⁶处的脂甲基与芳甲基峰逐渐减弱,其占总碳的分数分别从0.12降至0.03和0.30降至0.26;对人工热

模拟样品的芳甲基与脂甲基细分,从原样加热至 360℃ 的样品,脂甲基碳占的分数从 0.14 降至 0.09,而芳甲基碳几乎没有变化,这说明脂甲基参与了生烃过程,而芳环上的甲基碳对生烃贡献不大。人工热模拟系列样品,亚甲基碳(29×10^{-6} 左右)占绝对优势,随着演化程度的增高,强度逐渐减弱;亚甲基碳、次甲基碳和季碳占总碳的分数在自然演化系列和人工热模拟系列中,分别从 0.15 降至 0.01 和 0.37 降至 0.07,表明这种结构碳对生烃贡献最大。

分析表 1、2 可见,两个演化系列干酪根的脂碳率分别随着镜质体反射率的增大而减小,两者呈负相关关系,表明脂碳含量在热演化过程中因不断生烃而减少;氢指数、H/C 原子比是表征烃源岩生烃潜力大小的指标,其与脂碳率呈正相关关系,这证实了烃源岩生烃潜力的大小决定于脂碳含量的高低,脂碳含量越高者,生烃潜力越大,脂碳是油气的主要贡献者。

4.2 不同演化阶段油、气潜力碳的变化特征

秦匡宗等曾把干酪根中的不同结构碳划分为三类:油潜力碳(C_o)、气潜力碳(C_g)和死碳(C_d)。油潜力碳是指脂碳中的亚甲基、次甲基和季碳;气潜力碳指脂碳中的脂甲基、芳甲基和氧接脂碳;死碳即为生油气潜力极小的芳碳。图 3 为两个系列样品的油、气潜力碳与镜质体反射率间的关系。生油阶段(I区 R_o 为 0.6%~

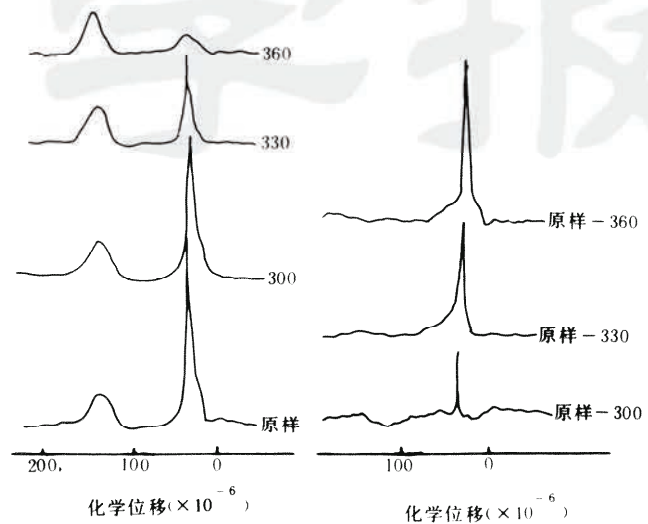


图 2 热模拟系列不同温阶干酪根 ^{13}C NMR(CP/MAS + TOSS)波谱图
左:未归一化的谱图;右:差谱

Fig. 2 ^{13}C NMR spectra (left: standard spectra; right: difference spectra) of simulation evolution samples

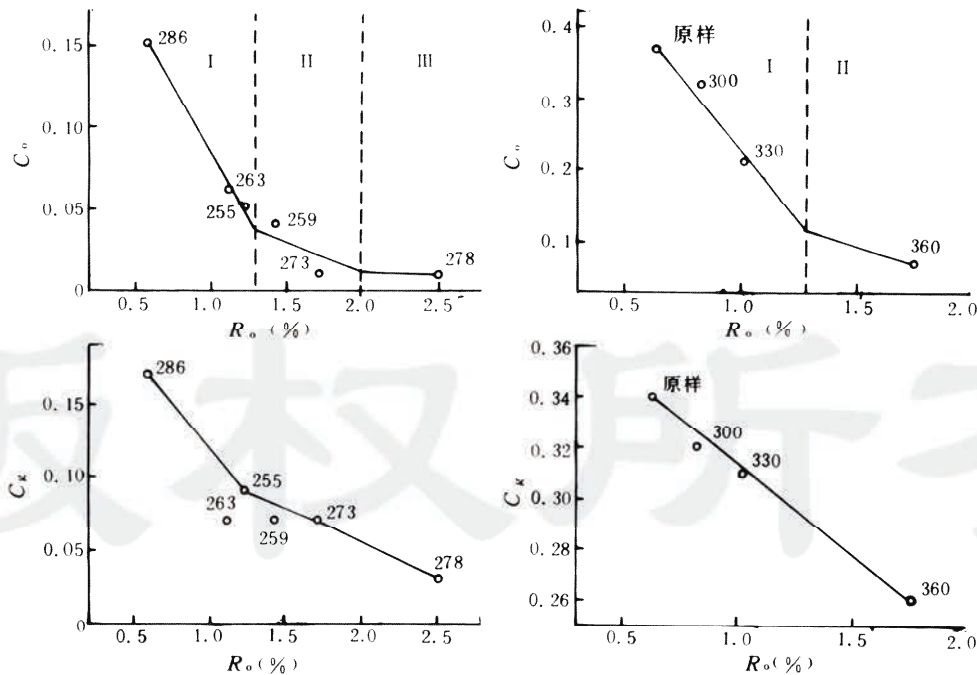


图 3 油、气潜力碳含量随热演化的变化特征

Fig. 3 The change characteristics of oil and gas potential carbon at different evolution stage

1.3%)，油潜力碳含量随着 R_o 的增大急剧减小，表明有大量的油潜力碳断裂生成油；湿气阶段(Ⅱ区 R_o 为 1.3%~2.0%)，油潜力碳减小的速率明显降低；干气阶段(Ⅲ区 $R_o > 2.0\%$)，油潜力碳占总碳的分数很小，仅有 0.01，表明在湿气阶段干酪根降解生油量已经很小，干气阶段已无生油潜力。

气潜力碳含量在整个演化过程中的变化趋势是不断减少，但对应于上述三个阶段并无明显规律可循，表明干酪根热降解生气过程不存在生气窗的概念。

5 干酪根的热演化指标

5.1 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 4)，但 f_c 与 R_o 间并非呈线性关系，不同演化阶段芳碳率的增大速率不同，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_c 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呈正相关关系。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 α 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，从实验的结果看，前者的影响程度大于后者，因此表现出的总体趋势是芳氢率随演化程度的增高而增大。

5.2 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 X_b 与镜质体反射率之间呈极好的正相关关系(图 5)，可用一线性方程进行拟合

$$R_o = -0.3194 + 5.0262X_b$$

$$r = 0.9860 \quad S_D = 0.1048$$

无论 I₂ 型(人工模拟系列样品)或 II、III 型(自然演化系列样品)干酪根，其芳核平均结构尺寸 X_b 与 R_o 间关系均可用同一线性方程进行拟合，且相关系数较大， $r=0.9860$ ，标准离差小， $S_D=0.1048$ ；另外，分析的 10 个样品的 R_o 展布范围宽(R_o 为 0.58%~2.51%)，

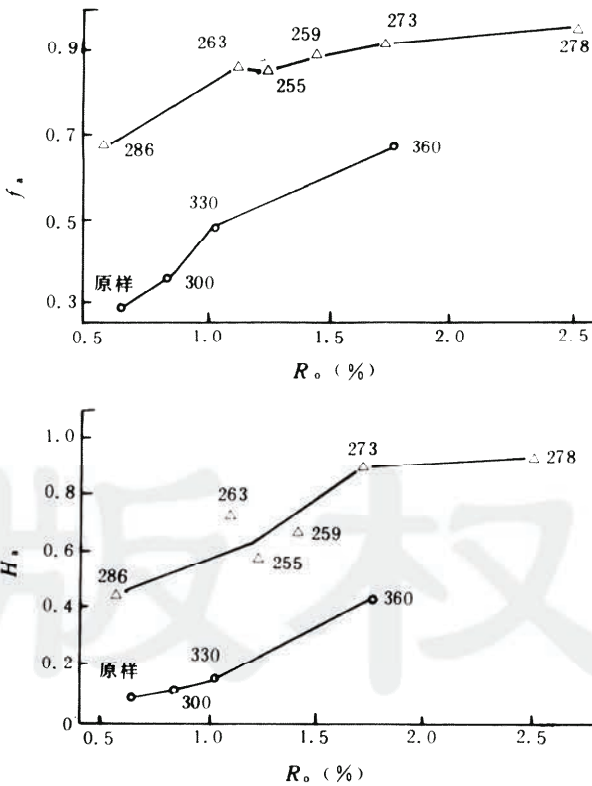


图 4 芳碳率和芳氢率与镜质体反射率的关系

Fig. 4 The relationship of carbon aromaticity, hydrogen aromaticity and vitrinite reflectance value

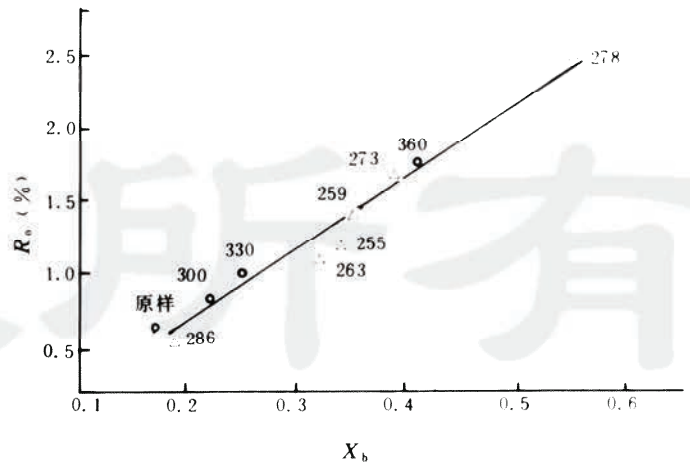


图 5 芳核平均结构尺寸与镜质体反射率的关系

Fig. 5 The relationship of the average aromatic cluster size and vitrinite reflectance value

包括了低熟至过熟各个阶段,所以,笔者认为首次提出的表征烃源岩热演化程度的指标 X_b 是个很好的指标,其变化范围大,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 间有很好的对应关系。

5.3 应用参数芳核平均结构尺寸标定样品的演化程度

通过上述两个演化系列的详细研究,我们建立了芳核平均结构尺寸与镜质体反射率间关系式,应用此式可对未知演化程度的样品通过测试其芳核平均结构尺寸来推算与其对应的镜质体反射率值。为此做了几个不同地区、不同岩性、不同时代的样品各种结构参数(表4), R_o^C 是通过 X_b 与 R_o 间的关系式计算的值。

表4 干酪根的结构分析及演化程度一览表

Table 4 The structural parameter analysis of kerogen and their evolution degree

样品(岩性、时代、深度)	平-F ₂₃ (煤, P ₂₁)	陕参1井 (灰岩, C, 3426m)	英买2井 (灰岩, O, 5699m)	满参1井 (灰岩, C, 4746m)	米1井 (灰岩, C, 2192m)
f_a	0.92	0.96	0.75	0.62	0.89
$f_a^H + f_a^B$	0.73	0.66	0.54	0.46	0.64
f_a^S	0.17	0.28	0.19	0.13	0.27
f_a^O	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
f_a^H	0.34	0.40	0.28	0.27	0.35
f_a^B	0.39	0.26	0.26	0.19	0.26
X_b	0.42	0.27	0.34	0.31	0.29
R_o^C (%)	1.81	1.04	1.39	1.22	1.14

上述样品的实测 R_o 值或不同地区研究者提出的相邻样品的 R_o 或 R_b (沥青反射率)值(表5),可与计算的 R_o^C 进行比较。

表5 用于对比样品的演化程度

Table 5 The evolution degree of the comparison samples

样品	平-F ₂₃	陕参1井	英买2井	满参1井	米1井
R_b (%)	2.02*				
R_o (%)			1.42(5806m)**	1.33(4279m)***	
R_o (%)(实测)	2.06	1.28	1.30	1.33	1.09

*. 童箴言提供; **. 赵孟军提供; *** 李小地提供

6 结论

应用高场固体¹³C NMR 技术对于酪根化学组成和各种结构参数的分析结果表明,脂碳是油气的主要贡献者,脂碳率越高者,生烃潜力越大;另外,芳核平均结构尺寸是一项值得推广的热演化指标,其不受母质类型热演化程度的影响,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 Slichter C P. Principles of Magnetic Resonance. Springer Verlag, New York, 1983.
- 2 Boucher R J, et al. Molecular characteristics of kerogen from the kimberidge clay formation by mild selective chemical degradation and solid state ¹³C-NMR. Org. Geochem., 1990, 16(4-6): 951~958.
- 3 Wilson M A. NMR techniques and application in geochemistry and soil chemistry. Pergamon Oxford, 1987.
- 4 Trewella M J, Lain J F, et al. Structure of green river oil shale kerogen determination using solid state ¹³C n. m. r. Fuel, 1986, 65(4): 541~545.
- 5 Theriault Y, Axelson D E., Solid state ¹³C n. m. r. dipolar dephasing study of Canadian coals. Fuel, 1988, 67(1): 62~66.
- 6 Hatcher P G. Chemical structure studies of natural lignin by dipolar dephasing solid state nuclear magnetic resonance. Org. Geochim., 1987, 11(1): 31~39.

- 7 Solum M S., Ronald J P., et al. ¹³C solid state NMR of Argonne Premium coals, *Energy and Fuels*, 1989, 3(2): 187~193.
- 8 Miknis F P, et al. *Magnetic Resonance Review*. 1982, 7: 299~312.
- 9 秦匡宗, 吴肖令. 抚顺油页岩热解成烃机理—固体¹³C核磁共振技术的应用. *石油学报*, 1990, 6(1): 36~44.
- 10 Witte E G., et al. Structural modifications of kerogen during natural evolution as derived from ¹³C CP/MAS NMR, IR spectroscopy and rock eval pyrolysis of totarcian shales. *Org. Geochem.*, 1988, 13: 1039~1044.
- 11 秦匡宗, 陈德玉, 李德广. 干酪根的¹³C NMR研究—用有机碳三种结构组成表征干酪根的演化. *科学通报*, 1990, 35: 1729~1733.

(本文收到日期 1995-01-04)

(修改稿收到日期 1996-08-14)

(编辑 张怡)

A STUDY ON THE HYDROCARBON EVOLUTION POTENTIAL OF THE CARBONATE SOURCE ROCK AND ITS THERMAL DEGRADATION CHARACTERISTICS BY USING SOLID STATE¹³C NMR

Wang Zhaoyun Cheng Keming

(*Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing*)

Abstract

¹³C NMR (CP/MAS+TOSS and CP/MAS+TOSS+DD) that chemical composition and structure feature of kerogen with the characteristics of different types and evolution degree has been studied by using the solid state, furtherly, the relationship between these structure parameters, potential and evolution degree of kerogen has also been analysed. The results show that the alkyl carbon is the major contributors to oil and gas. The content of carbon alkylicity (f_{a1}) has positive correlation with the hydrocarbon producing potential indicators, e. g. hydrogen index (I_X), H/C atom ratio. The content of oil potential carbon quickly decreases at the stage of oil producing window and that of gas potential carbon decreases during the whole evolution process.

The detailed analysis of structure parameters, including carbon aromaticity (f_a), the hydrogen aromaticity (H_a), and the average aromatic cluster size (X_b), shows that X_b is the most effective indicator of evolution degree, it is not influenced by type and evolution degree of kerogen. This paper has also established the correlation between the average aromatic cluster size and the vitrinite reflectance value of kerogen.

Key words ¹³C NMR the average aromatic cluster size source rock potential thermal evolution indicator